

LIGHT POSTCURABLE ADHESIVE COMPOSITION AND BONDING OF PARTS

Patent number: JP2000144094
Publication date: 2000-05-26
Inventor: FUKUI KOJI
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C08G59/68; C09J5/00; C09J163/00; C09J201/02;
C08G59/00; C09J5/00; C09J163/00; C09J201/00;
(IPC1-7): C09J201/02; C08G59/68; C09J5/00;
C09J163/00
- european:
Application number: JP19980328177 19981118
Priority number(s): JP19980328177 19981118

Report a data error here

Abstract of JP2000144094

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light postcurable adhesive compsn. which shows a sufficient pressure-sensitive adhesivity at an initial stage, ensures a sufficient available application time after light irradiation, and furnishes an excellent adhesive strength after curing. **SOLUTION:** This is a light postcurable adhesive compsn. contg. a cationically polymerizable compd. (A) having at least one cationically polymerizable group in one molecule, a photopolymerization initiator (B) which can polymerize or cure the cationically polymerizable compd. (A) with light irradiation, and at least one type of polymer (C). When the photopolymerization initiator (B) is activated by irradiating this adhesive compsn. with light, the conversion rate of the cationically polymerizable compd. (A) exceeds 10% in the time range of 5 min to 5 hr at 25 deg.C. Furthermore, the conversion rate is 50% or more when aged at 25 deg.C for 7 days.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-144094 ✓
(P2000-144094A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 201/02		C 0 9 J 201/02	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/68		C 0 8 G 59/68	4 J 0 4 0
C 0 9 J 5/00		C 0 9 J 5/00	
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-328177

(22) 出願日 平成10年11月18日 (1998.11.18)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 福井 弘司

京都市南区上烏羽上臈子町2-2 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光後硬化型粘着剤組成物、及び部材の接合方法

(57) 【要約】

【課題】 初期状態では十分な感圧接着性を示し、光照射後十分な可使時間を確保でき、硬化後の接着強度において優れている光後硬化型粘着剤組成物をえる。

【解決手段】 1分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物 (A) と、光照射によりカチオン重合性化合物 (A) を重合もしくは硬化させる光重合開始剤 (B) と、少なくとも1種の高分子 (C) とを含む光後硬化型粘着剤組成物であり、該粘着剤組成物を光を照射して光重合開始剤 (B) を活性化してから25℃で5分～5時間の範囲の時間においてカチオン重合性化合物 (A) の転化率が10%を超え、さらに25℃で7日間養生したのちカチオン重合性化合物 (A) の転化率が50%以上となる光後硬化型粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物と、

(B) 光を照射されることによりカチオン重合性化合物(A)の重合を開始させる重合開始剤と、

(C) 少なくとも1種類の高分子とを含む光後硬化型粘着剤組成物であって、該粘着剤組成物に光を照射して重合開始剤(B)を活性化させてから、25℃において5分～5時間の範囲の時間においてカチオン重合性化合物(A)の転化率が10%を超え、かつさらに25℃で7日間養生した後の化合物(A)の転化率が50%以上となることを特徴とする光後硬化型粘着剤組成物。

【請求項2】 (A) 一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物と、

(B) 光を照射されることによりカチオン重合性化合物(A)の重合を開始させる重合開始剤と、

(C) 少なくとも1種類の高分子とを含む光後硬化型粘着剤組成物であって、該粘着剤組成物の周波数0.1Hz及び0～50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率が $10^3 \sim 10^6$ Paの範囲にあり、光の照射により重合開始剤(B)を活性化させた後、25℃で5分～5時間の範囲の時間において、25℃における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の動的剪断貯蔵弾性率の10倍を超え、かつさらに25℃で7日間養生した後に周波数0.1Hz及び25℃における動的剪断貯蔵弾性率が $10^3 \sim 10^6$ Paの範囲にあることを特徴とする光後硬化型粘着剤組成物。

【請求項3】 前記カチオン重合性化合物(A)のカチオン重合性基がエポキシ基であり、

前記高分子(C)が、(C1) 1分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基とを有する化合物と、(C2) 化合物(C1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物とからなる高分子であることを特徴とする請求項1または2に記載の光後硬化型粘着剤組成物。

【請求項4】 接合すべき部材の少なくとも一方に請求項1～3のいずれかに記載の光後硬化型粘着剤組成物を塗布する前または塗布後に、300nm以上、800nm未満の光を光強度が 5 mW/cm^2 以上となるように照射し、光照射後に部材同士を接合することを特徴とする部材の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光後硬化型粘着剤組成物及び部材の接合方法に関し、より詳細には、初期状態では粘着力を有し、光照射後もしばらくの間粘着力が持続し、容易に接合でき、光照射を行ってから一定時間後に強固な接着強度を発現する光後硬化型粘着剤組成物及び該粘着剤組成物を用いた部材の接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、粘着剤の簡便な作業性、揮発分を含まないことによる安全性、及び接着剤並の接着強度や被膜強度を併せ持つ、いわゆる粘接着剤が提案されている。

【0003】例えば、特開平2-272076号公報には、アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂とを含む光重合性組成物からなる感圧性熱硬化性接着剤を用いた粘接着テープが開示されている。ここでは、光重合性組成物のうち、アクリレートモノマーのみを重合し、粘着テープとする。この状態で、被着体同士を粘着テープを介して貼り合わせ、しかる後、加熱によりエポキシ樹脂を硬化し、それによって十分な接着強度が得られるとされている。

【0004】しかしながら、特開平2-272076号公報に記載の方法では、熱を利用してエポキシ樹脂を硬化させて接着力を発現させている。従って、プラスチックなどの耐熱性が十分でない材料からなる被着体には適用することができず、接着対象である被着体の材質に制限があった。

【0005】他方、特公表5-506465号公報には、アクリレートモノマーのような光ラジカル重合性成分と、エポキシ化合物のような光カチオン重合性成分と、有機金属錯塩重合開始剤とを含む感圧性接着剤が開示されている。この感圧性接着剤は、粘着力を高めるために提案されているものであり、感圧性接着剤の製造に際しては、光を照射し、上記光ラジカル重合性成分及び光カチオン重合性成分の双方を重合させている。すなわち、ラジカル重合及びカチオン重合の双方を引き起こし、感圧性接着剤を構成している。

【0006】従って、重合反応は、感圧性接着剤を例えばシート状などに成形した際には既に完了しており、予め十分なシート強度を有するように構成されている。よって、被着体の接合に際して、優れた粘着力を発揮するものの、熱や光などのエネルギーを加えても、それ以上接着強度の向上は望めなかった。

【0007】他方、エポキシ系接着剤は、その接着硬化物が、耐クリープ性、耐光性、耐水性、耐熱性及び耐薬品性などに優れていること、接着強度に優れていること、並びに、金属、プラスチックまたはガラスなどの広範囲にわたる材料を接着し得ることなどから、様々な部材の貼り合わせに広く用いられている(「新エポキシ樹脂」、垣内弘編著、昭晃堂、1985年発行)。

【0008】しかしながら、エポキシ樹脂系接着剤は、一般には液状の形態で用いられている。従って、エポキシ樹脂系接着剤の塗布時における塗布むらが生じたり、過剰塗布時の接着剤の染み出しにより接合部分の端面の美観が損なわれたりすることがあった。また、液状であるため、一度塗布した面に再度塗布し直すことができなかった。さらに、通常は、二液型の接着剤として構成さ

れているので、主剤と硬化剤との混合比が限定され、混合ミスによる接着不良も生じ易かった。

【0009】上記のような問題を解決するものとして、エポキシ樹脂系接着剤をシートまたはフィルム状に成形したものが提案されている（特開昭60-173076号公報）。しかしながら、このようなシート状エポキシ接着剤は、常態において弾性率が高く、初期粘着力が低いため、仮止め性を有しない。従って、接合時の作業性が十分でないという問題があった。また、シート状エポキシ接着剤は被着体に対する密着性が十分でないため、被着体を貼り合わせるに際し、高温プレスや高圧プレスのような過酷な硬化条件を必要とし、このような硬化条件に耐性を持たない被着体には適用することができなかった。

【0010】本願発明者らは、先に、2つの異なる重合モードを利用した光重合性組成物を提案した（特開平9-279103号公報）。すなわち、アクリル系モノマーのようなラジカル重合し得るモノマーと、ラジカル重合触媒と、エポキシ基含有化合物と、エポキシ基含有化合物を硬化させるカチオン重合触媒とを含む光重合性組成物を提案した。ここでは、予め光を照射しラジカル重合触媒を活性化し、ラジカル重合性モノマーを重合し、粘着性付与ポリマーを生成した後、組成物をシート状に成形する。使用に際しては、このシートに、カチオン重合触媒を活性化させる光を照射し、エポキシ樹脂を硬化させ、それによって十分な接着強度が得られる。

【0011】しかしながら、エポキシ樹脂を硬化させるのに、光を照射してから長時間の養生を要するという問題があった。また、本願発明者らは、被着体の制限を受けにくい硬化条件で被着体同士を貼り合わせ得る硬化型粘着剤を先に提案した（特開平10-120988号公報）。ここでは、アクリル系ポリマーと、エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘着シートが開示されている。この硬化型粘着シートでは、光の照射により光カチオン重合開始剤が活性化されて、エポキシ樹脂が硬化する。従って、硬化型粘着シートを被着体に貼付する前、あるいは貼付後に光を照射するだけで、被着体同士を強固に接合することができ、被着体の耐熱性も問題とはならない。

【0012】しかしながら、硬化型粘着シートに光を照射すると同時に硬化反応が進行し、しばらくすると硬化型粘着シートの弾性率が上昇するため、粘着性がなくなり、貼り合わせが困難であった。すなわち、光を照射してから貼り合わせ可能になるまでの時間、すなわち可使時間が短いという問題があった。そこで、本願発明者らは、硬化型粘着剤組成物にビニルエーテルを添加し、それによって可使時間の延長を検討してきた（EP0819746A2号公報）。しかしながら、ビニルエーテルを添加して可使時間を延長した場合、やはり、硬化後の接着力が十分でないことがあった。

【0013】他方、特開昭63-248825号公報には、紫外線露光後直ちに生じる皮貼りと称されている表面層硬化現象を抑制するために、ポリ（アルキレンオキサイド）残基部分を含む固着剤を用いた遅延硬化型のUV硬化性エポキシ樹脂組成物が開示されている。しかしながら、上記皮貼りを抑制するための性質を、接着力の向上と同時に満たそうとしているため、これらの性質を独立に設計することが困難であった。

【0014】また、特開平3-172378号公報には、ニトリルもしくはビニルエーテルで置換された有機材料からなる群から選択されたエポキシ硬化遅延剤を用いた感光硬化性エポキシ接着剤組成物が開示されている。ここでは、ニトリルまたはビニルエーテルで置換された有機材料を用いることにより、可使時間が40分近くまで延長され得るが、接着力については特に言及されていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、常温において十分な初期粘着力及び凝集力を有し、すなわち優れた感圧接着性を示し、接合に際しては、光の照射後十分な可使時間を確保することができ、しかも硬化後の接着力においても優れている光後硬化型粘着剤組成物及び該粘着剤組成物を用いた部材の接合方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、（A）一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物と、（B）光を照射されることによりカチオン重合性化合物（A）の重合を開始させる重合開始剤と、（C）少なくとも1種類の高分子とを含む光後硬化型粘着剤組成物であって、該粘着剤組成物に光を照射して重合開始剤（B）を活性化させてから、25℃において5分～5時間の範囲の時間においてカチオン重合性化合物（A）の転化率が10%を超え、かつさらに25℃で7日間養生した後の化合物（A）の転化率が50%以上となることを特徴とする。

【0017】請求項2に記載の発明は、（A）一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物と、（B）光を照射されることによりカチオン重合性化合物（A）の重合を開始させる重合開始剤と、（C）少なくとも1種類の高分子とを含む光後硬化型粘着剤組成物であって、該粘着剤組成物の周波数0.1Hz及び0～50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率が $10^1 \sim 10^6$ Paの範囲にあり、光の照射により重合開始剤（B）を活性化させた後、25℃で5分～5時間の範囲の時間において、25℃における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の動的剪断貯蔵弾性率の10倍を超え、かつさらに25℃で7日間養生した後に周波数0.1Hz及び25℃における動的剪断貯蔵弾性率が $10^1 \sim 10^6$ Paの範囲にあることを特徴とする。

【0018】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の光硬化型粘着剤組成物において、カチオン重合性化合物(A)として、カチオン重合性基がエポキシ基であるものを用いたこと、並びに高分子(C)が、少なくとも(C1)1分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基とを有する化合物と、及び(C2)化合物(C1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物からなる高分子を用いたことを特徴とする。

【0019】請求項4に記載の発明に係る部材の接合方法は、接合すべき部材の少なくとも一方に請求項1～3のいずれかに記載の光硬化型粘着剤組成物を塗布する前または塗布後に、300nm以上、800nm未満の光を光強度が5mW/cm²以上となるように照射し、光照射後に部材同士を接合することを特徴とする。以下、本発明の詳細を説明する。

【0020】(カチオン重合性化合物(A))本発明において用いられるカチオン重合性化合物(A)としては、1分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物である限り特に限定されない。例えば、ビニロキシ基、スチリル基、エポキシ基、オキセタニル基などのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物を用いることができる。好ましくは、接着性及び耐久性に優れているため、カチオン重合性基としてエポキシ基を有する化合物が好適に用いられる。

【0021】より詳しく例示すると、ビニロキシ基を含む化合物として、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1,4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサン-1,6-ジオール-ジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール-ジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール-モノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニル

エーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。

【0022】スチリル基を含む化合物として、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができるが、特に、限定されるものではない。

【0023】また、エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS(SBSは、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体を示す)などが挙げられるが、特に限定されるものではない。上記エポキシ化合物は、硬化後に高い接着性及び耐久性を発現する。

【0024】また、上記一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物(A)については、1種のみを用いてもよく、複数種併用してもよい。さらに、複数の異なるカチオン重合性基を一分子中に持つ化合物を用いてもよい。

【0025】(重合開始剤(B))上記重合開始剤(B)は、光の照射によりカチオン重合性化合物(A)を重合もしくは硬化させる化合物であれば特に限定されず、公知の光カチオン重合触媒などを用いることができる。

【0026】上記光カチオン重合触媒としては、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ビリジニウム塩、アルミニウム錯体/シリルエーテルなどから選ばれるが、特に限定されるものではない。また、光カチオン重合触媒として1種の光カチオン重合触媒を用いてもよく、複数種併用してもよい。

【0027】上記光カチオン重合触媒の具体的な例としては、IRGACURE261(チバガイギー社製)、オプトマーSP-150(旭電化工業社製)、オプトマーSP-151(旭電化工業社製)、オプトマーSP-170(旭電化工業社製)、オプトマーSP-171(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)、サンエイDSI-60L(三新化学工業社製)、サンエイDSI-80L(三新化学工業社製)、サンエイDSI-100L(三新化学工業社製)、CI-2064(日本曹達社製)、CI-2639(日本曹達社製)、CI-2624(日本曹達社製)、CI-2481(日本曹達社製)、RHODORSIL Photoinitiator 2074(ローヌ・ブーラン社製)、UVI-6

990 (ユニオンカーバイド社製)、BBI-103 (ミドリ化学社製)、MPI-103 (ミドリ化学社製)、TPS-103 (ミドリ化学社製)、MDS-103 (ミドリ化学社製)、DTS-103 (ミドリ化学社製)、DTS-103 (ミドリ化学社製)、NAT-103 (ミドリ化学社製)、NDS-103 (ミドリ化学社製)等の市販のものを使用することができる。

【0028】(高分子(C))高分子(C)としては、カチオン重合性化合物(A)と、重合開始剤(B)と、化合物(C)とからなる組成物において粘着性を発現させ得る限り特に限定されない。また、高分子(C)については、複数種の高分子を適宜組み合わせ用いてもよい。

【0029】上記高分子(C)としては、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、シリコーン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ポリオレフィンなどを用いることができ、またこれらに基づく共重合体も用いることができる。

【0030】上記高分子(C)のポリマー構造についても例えば、ランダム共重合体構造、ブロック共重合体構造、交互共重合体構造、立体規則性共重合体構造、多分岐共重合体構造、星型共重合体構造、樹状共重合体構造、ラダー共重合体構造、環状共重合体構造、ヘリックス共重合体構造などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0031】上記高分子(C)の分子量は、大きいものが好ましくは、重量平均分子量が20万～500万程度のものが好ましい。重量平均分子量が20万以下の場合

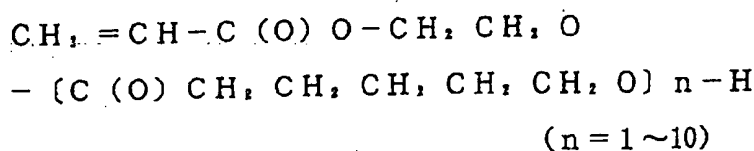
* 合、光後硬化型粘着剤組成物の凝集力が不足し、貼付時に糸引きを生じ、剥離することがあり、500万を超えると、組成物の粘度が高くなりすぎ、塗布やシート成形が困難となることがある。

【0032】上記高分子(C)としては、好ましくは、1分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基とを有する化合物(C1)と、化合物(C1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(C2)とを含む高分子が用いられ、それによって可使時間経過後の硬化速度を十分に高めることができ、望ましい。

【0033】上記化合物(C1)としては、1分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基を有する限り特に限定されないが、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル 2-ヒドロキシエチル フタル酸、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル 2-ヒドロキシプロピル フタル酸、

【0034】

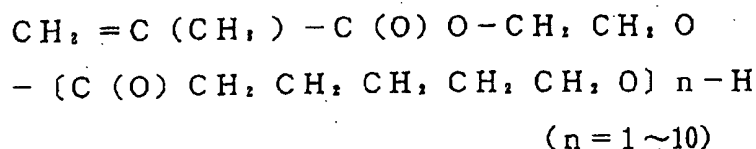
【化1】



【0035】

※ ※ 【化2】

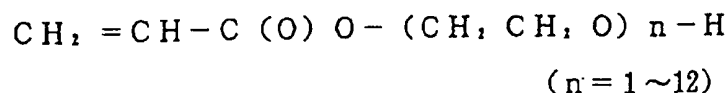
(化合物2)



【0036】

★ ★ 【化3】

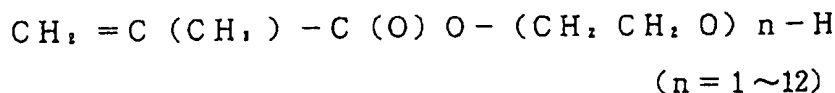
(化合物3)



【0037】

【化4】

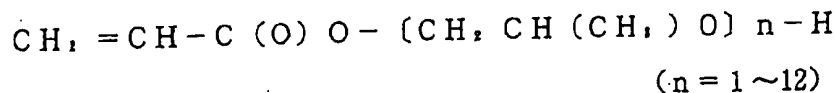
(化合物4)



[0038]

* * [化5]

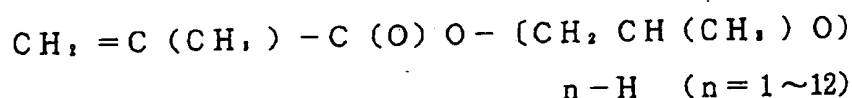
(化合物5)



[0039]

* * [化6]

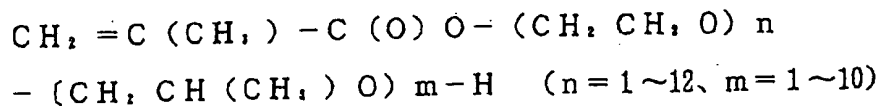
(化合物6)



[0040]

* * [化7]

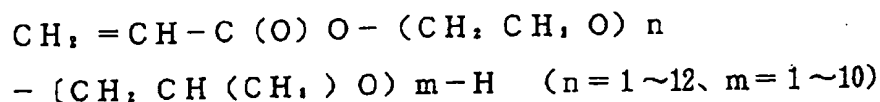
(化合物7)



[0041]

* * [化8]

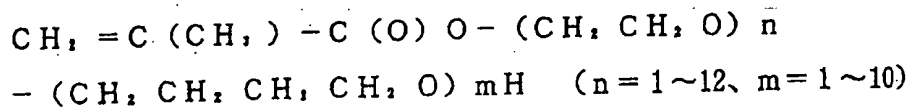
(化合物8)



[0042]

◆30◆ [化9]

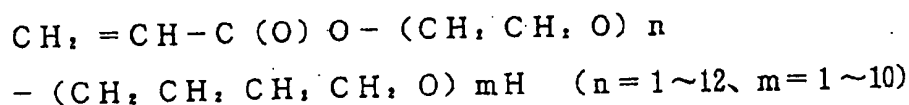
(化合物9)



[0043]

* * [化10]

(化合物10)



[0044] なお、上記化合物(C1)としては、1種のみを用いてもよく、あるいは複数種併用してもよい。また、上記化合物(C2)についても、化合物(C1)と共重合可能な不飽和結合を有する限り特に限定されない。

[0045] 上記化合物(C2)としては、スチレン誘導体、ビニルエステル誘導体、N-ビニル誘導体、(メタ)アクリレート誘導体、(メタ)アクリロニトリル誘導体、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、マレイミ

ド酸誘導体などを挙げることができる。化合物(C2)についても、1種のみを用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0046] 上記スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができ

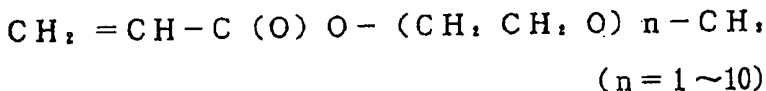
【0047】上記ビニルエステル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、珪皮酸ビニル等を挙げることができる。上記N-ビニル誘導体としては、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラク톤、N-ビニルピペリジンなどを挙げることができる。

【0048】(メタ)アクリレート誘導体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)ア*
10

*クリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート

【0049】

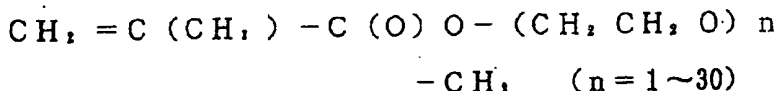
【化11】



【0050】

※ ※ 【化12】

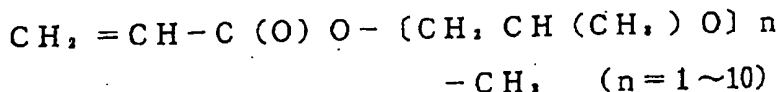
(化合物12)



【0051】

★30★ 【化13】

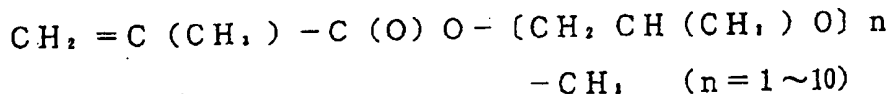
(化合物13)



【0052】

☆ ☆ 【化14】

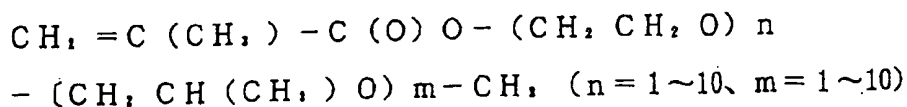
(化合物14)



【0053】

◆ ◆ 【化15】

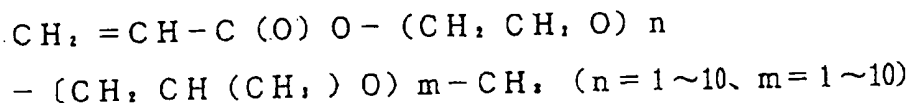
(化合物15)



【0054】

【化16】

(化合物16)



【0055】などを用いることができる。本発明において、上記化合物(C1)と化合物(C2)との配合割合については、化合物(C1)100重量部に対し化合物(C2)は1~10000重合の範囲とすることが望ましい。化合物(C2)の配合割合が1重量部未満の場合には、光照射後の硬化速度が早くなりすぎ、可使時間を確保することが困難となることもあり、10000重量部を超えると、硬化速度が遅くなりすぎ、実用に耐え得る硬化速度を実現することが困難なことがある。

【0056】(配合割合)本発明において、カチオン重合性化合物(A)、重合開始剤(B)及び高分子(C)の配合割合については、カチオン重合性化合物(A)100重量部に対し、重合開始剤(B)は0.001~1000重量部の範囲、高分子(C)については1~10000重量部の範囲とすることが好ましい。

【0057】重合開始剤(B)が0.001重量部未満の場合には、光照射により発生する活性種濃度が低くなり、十分な硬化速度を得ることが困難となることもあり、1000重量部を超えると、光照射により発生する活性種濃度が高くなりすぎ、重合もしくは硬化速度を制御することが困難となることがある。

【0058】高分子(C)が1重量部未満の場合には、高分子(C)による粘性性及び初期凝集力の発現を期待できないこともあり、10000重量部を超えると、カチオン重合性化合物(A)の配合割合が低くなり、カチオン重合性化合物(A)が硬化したとしても、光照射後の接着力を高めることが困難となることがある。

【0059】(転化率)請求項1に記載の発明に係る光後硬化型粘着剤組成物では、該粘着剤組成物に光を照射し、重合開始剤(B)を活性化した後、25℃で5分~5時間の範囲の時間においてカチオン重合性化合物(A)の転化率が10%を超え、かつ25℃でさらに7日間養生した後のカチオン重合性化合物(A)の転化率が50%以上となるように構成されている。

【0060】光照射し、重合開始剤(B)を活性化してから25℃で5分経過するまでに、カチオン重合性化合物(A)の転化率が10%を超えると、光照射直後から速やかに粘着力が消失し始めるため、十分な可使時間を確保することができなくなる。

【0061】他方、光照射し、重合開始剤(B)を活性化してから25℃で5時間経過してもカチオン重合性化合物(A)の転化率が10%を超えない場合には、可使時間は十分な長さとし得るものの、速やかに硬化を完了させることが困難となる。

【0062】さらに、光照射後、硬化させ、25℃で7

日間養生した後のカチオン重合性化合物(A)の転化率が50%を超えない場合には、硬化が不完全となり、十分な接着力を期待することができなくなる。

【0063】(請求項2に記載の発明における動的剪断貯蔵弾性率)請求項2に記載の発明に係る光後硬化型粘着剤組成物では、周波数0.1Hz、0~50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率が10¹~10⁶Paの範囲にあり、光照射により重合開始剤(B)を活性化させた後25℃で5分~5時間の範囲の時間において、25℃における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の動的剪断貯蔵弾性率の10倍を超え、さらに、25℃で7日間養生した後は、周波数0.1Hzにおける25℃における動的貯蔵弾性率が10⁶~10⁸Paの範囲にあるように構成されている。

【0064】上記動的剪断貯蔵弾性率が、周波数0.1Hz及び0~50℃の温度範囲において10¹Pa未満の場合には、凝集力が乏しくなり、十分な初期粘着力を確保することが困難となる。逆に、10⁶Paを超えると、弾性率が高くなりすぎ、初期粘着力を確保することが困難となる。

【0065】また、光を照射して重合開始剤(B)を活性化してから25℃で5分経過するまでに、25℃における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の10倍を超えると、光照射直後から速やかに初期の粘着力が消失し始めるため、十分に可使時間を確保することが困難となる。

【0066】さらに、光を照射して重合開始剤(B)を活性化してから25℃で5時間経過しても25℃における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の動的剪断貯蔵弾性率の10倍を超えない場合には、可使時間を十分な長さとし得るものの、もはや速やかに硬化を完了させることが困難となる。

【0067】さらに、25℃で7日間養生した後の25℃における上記動的剪断貯蔵弾性率が10⁶Paを超えない場合には、凝集力不足により十分な接着力を期待することができなくなり、10⁸Paを超えると、硬くなりすぎ接着力が低下する。

【0068】なお、本発明における光後硬化型粘着剤組成物及びその硬化物は、粘弾性的性質を有し、このような物質における力学的性質は、一般に、加える変形の速さ及び温度によって変化する(「講座・レオロジー」日本レオロジー学会編、高分子刊行会、1992年初版)。そして、これまでの集積された知見により経験的に時間-温度換算則が成立しており、WLFの式として与えられている。このような経験則から、請求項2に記載の発明における測定条件とは異なる条件における動的

剪断貯蔵弾性率の測定値は、上記時間-温度換算則を用いて請求項2に記載の測定条件における動的剪断貯蔵弾性率に換算することができる。従って、このような換算値が請求項2に記載の範囲を満たす限り、上記異なる条件で測定された動的剪断貯蔵弾性率の測定値は、請求項2に記載の範囲に含まれるものである。

【0069】(光後硬化型粘着剤組成物の製造方法)本発明に係る光後硬化性粘着剤組成物の製造は、特に限定されず、カチオン重合性化合物(A)、重合開始剤

(B)及び高分子(C)を溶融混合する方法、あるいはこれらを溶剤に溶解させて得る方法などを用いることができる。すなわち、用いる化合物や組成物の供試状態に応じて適宜選択される。

【0070】また、上記光後硬化性粘着剤組成物を粘着シート状態で提供する場合、組成物をホットメルト塗工やキャスト塗工などの公知の塗工方法により塗工し、シート状とすればよい。

【0071】また、好ましくは、カチオン重合性化合物(A)と、重合開始剤(B)と、1種または複数種の1分子中に不飽和二重結合を有する化合物(D)と、照射により化合物(D)を重合し、高分子(C)とさせる化合物(E)とを含む光硬化性組成物を得、該光硬化性組成物に光を照射し化合物(E)を活性化させて、化合物(D)を重合し、それによって高分子(C)を生成させてもよい。すなわち、上記化合物(D)の重合により高分子(C)を生成させて、カチオン重合性化合物

(A)、重合開始剤(B)及び高分子(C)を含む本発明に係る光後硬化型粘着剤組成物を形成してもよい。

【0072】上記化合物(E)を感光させる光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、蛍光灯などの適宜の光源を用いることができる。化合物(E)のみを感光させ、重合開始剤(B)を未感光のまま残すには、重合開始剤(B)の感光波長域の光をフィルタ等によりカットした光を用いることが望ましい。

【0073】上記化合物(D)としては、例えば、ラジカル重合性を示す不飽和結合を有する化合物を用いることができ、このような例としては、スチレン誘導体、ビニルエステル基を有する化合物、アクリロイル基を有する化合物、メタクリロイル基を有する化合物などを挙

げることができる。【0074】また、複数種のラジカル重合性を示す不飽和結合を同時に併せ持つ化合物を化合物(D)として用いてもよい。上記スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げるができる。ビニルエステル基を有する化合物としては、例え

ば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニルなどを挙げるができる。

【0075】(メタ)アクリロイル基を有する化合物(以下、アクリロイル及びメタクリロイルを総称して(メタ)アクリルと称する)。また、アクリレート及び(メタ)アクリレート(総称して(メタ)アクリレートと称する)として、例えば、アクリル酸と少なくとも1分子中に1つの水酸基を有する化合物をエステル化して得られる化合物、メタクリル酸と少なくとも1分子中に1つの水酸基を有する化合物をエステル化して得られる化合物、アクリル酸とメタクリル酸を1分子中に複数の水酸基を有する化合物とをエステル化して得られる化合物などを挙げるができる。

【0076】また、上記化合物(D)についても、好ましくは、硬化速度を十分に高め得るため、前述した化合物(C1)と化合物(C2)とを組み合わせて用いることが好適である。

【0077】化合物(E)については、重合開始剤(B)への増感作用を示さない化合物である限り、特に限定されず、光ラジカル重合性開始剤を好適に用いることができる。このような光ラジカル重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド；ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド；ビス(η 5-シクロペンタジエニル)-ビス(ペンタフルオロフェニル)-チタニウム、ビス(η 5-シクロペンタジエニル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ビリー-1-イル)フェニル]チタニウム等が挙げられるが、特に限定されない。また、複数種のラジカル重合開始剤を選択して使用しても良いし、上記化合物を含む市販のものを用いても良い。

【0078】(他の添加し得る成分)本発明に係る光後硬化型粘着剤組成物では、上記必須成分の他、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の粘着付与樹脂、増量剤、増感剤などを適宜配合してもよい。

【0079】例えば、粘着付与樹脂としては、ロジン系

樹脂、変成ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族変成テルペン系樹脂、C5系またはC9系の石油系樹脂、クマロン樹脂などを添加してもよい。特に、被着体がポリオレフィンの場合には、強い接着力を発現させ得るため、ロジン系樹脂や石油系樹脂が好ましく用いられる。

【0080】また、塗工性を高めるために、アクリルゴム、エポキシクロヒドリンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴムなどの増粘剤；コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドンなどのチキソトロップ剤；炭酸カルシウム、酸化チタン、クレーなどの増量剤；ポリエステル、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリウレタン、シリコーン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ワックス類などの調整剤を添加してもよい。

【0081】さらに、本発明に係る光硬化性組成物を接着剤として用いる場合、高い剪断接着力を実現させるために、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーンなどの無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズなどの有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーンなどの有機中空体などの有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース、アセテートなどの単繊維などを添加してもよい。

【0082】上記ガラス繊維を配合する場合には、繊維状のチップを組成物中に添加することができるが、ガラス繊維に上記光硬化性組成物を含浸し、重合することにより、高い剪断接着力を得ることができる。

【0083】また、感光性を向上させる目的で、アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2-クロロチオキサノン、2,4-ジメチルチオキサノン、2,4-ジエチルチオキサノン、2,4-ジイソプロピルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン等の増感剤を適宜添加してもよい。

【0084】光を照射してから貼合わせ可能になる迄の時間、すなわち可使時間を調整する目的で、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、24-クラウン-8、30-クラウン-10、2-アミノメチル-12-クラウン-4、2-アミノメチル-15-クラウン-5、2-アミノメチル-18-クラウン-6、2-ヒドロキシメチル-12-クラウン-4、2-ヒドロキシメチル-15-クラウン-5、2-ヒドロキシメチル-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-24-クラウン-8、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-

-5、ベンゾ-18-クラウン-6、4'-アミノベンゾ-15-クラウン-5、4'-ブロモベンゾ-15-クラウン-5、4'-ホルミルベンゾ-15-クラウン-5、4'-ニトロベンゾ-15-クラウン-5、ビス〔(ベンゾ-15-クラウン-5)-15-イルメチル〕ビメレート、ポリ〔(ジベンゾ-18-クラウン-6)-c-o-ホルムアルデヒド〕等の環状エーテル構造を有する化合物あるいは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン等の

10 ポリエーテルを適宜配合してもよい。

【0085】(光後硬化性粘着剤組成物を用いた加工品)本発明に係る光後硬化型粘着剤組成物は、シート状としてもよく、あるいは基材の少なくとも一面及び一部に積層してなる光後硬化型粘着シートとしてもよい。上記基材としては、レーヨン系もしくはセルロース系などの各種不織布、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、セロハン、ポリプロピレン、ポリイミドなどの各種合成樹脂よりなるフィルムもしくはシート、発泡ポリエチレン、発泡ウレタン、発泡塩化ビニルなどの各種

20 発泡体、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル、ABS、ポリプロピレン、硬質塩化ビニル、ポリカーボネートなどの各種合成樹脂よりなる合成樹脂板、銅、ステンレス、アルミニウム、銅、メッキ銅板などの各種金属からなるシートもしくは板、ガラス、セラミックス、木材、紙、布などを用いることができ、特に限定されるものではない。また、基材の形状についても、シート状や板状などの薄いものに限られず、角柱状、棒状、非球面表面を有する形状など任意である。

【0086】(部材の接合方法)本発明に係る光後硬化型粘着剤組成物を用いて部材同士を接合する場合、光後硬化型粘着剤組成物を部材の少なくとも一方に塗布する前または塗布後に、300nm以上、800nm未満の範囲の波長領域であって、光強度が5mW/cm²以上の光を照射し、光照射後双方の部材を接合させることが好ましい。50mW/cm²未満の場合には、光カチオン重合開始剤(B)を十分に活性化することが困難となることがある。

【0087】本発明に係る上記光硬化性組成物を感光させる光源としては、例えば、エキシマレーザ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、または、太陽光のような自然光等を挙げることができる。

【0088】(作用)請求項1に記載の発明に係る光後硬化型粘着剤組成物では、光の照射により重合開始剤(B)が活性化されて、カチオン重合性化合物(A)のカチオン重合が進行し、重合・硬化する。また、カチオン重合性化合物(A)と、重合開始剤(B)と高分子(C)とを含む光後硬化性粘着剤組成物が粘着性を示すように上記高分子(C)が配合されているので、初期状

態では、十分な初期凝集力及び粘着力を有する。従って、仮止め・仮工程などの作業を粘着力を利用して行うことができる。

【0089】よって、被着体に粘着力を利用して容易に適用することができ、上記光の照射により重合・硬化するので、硬化後には、被着体同士を強固に接合することができる。

【0090】加えて、請求項1に記載の発明では、光の照射により重合開始剤(B)を活性化させてから25℃で5分～5時間の範囲の時間においてカチオン重合性化合物(A)の転化率が10%を超え、さらに25℃で7日間養生した後のカチオン重合性化合物(A)の転化率が50%以上となるため、光照射後しばらくの間は粘着力が持続し、余裕をもって接合作業を行い得るのに十分な可使時間が確保されると共に、硬化後には、優れた接着強度を発現する。

【0091】また、請求項2に記載の発明では、光後硬化型粘着剤組成物に光を照射し、重合開始剤(B)を活性化してから25℃で5分～5時間の範囲の時間において、25℃における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の動的剪断貯蔵弾性率の10倍を超えるため、光照射後しばらくの間は粘着力が持続し、余裕をもって接合作業を行い得る程度の可使時間を確保することができる。

【0092】さらに、25℃で7日間養生した後は、周波数0.1Hz及び25℃における動的剪断貯蔵弾性率が $10^5 \sim 10^6$ Paの範囲にあるため、弾性率が高められ、被着体同士が強固に接合される。

【0093】加えて、使用前の光後硬化型粘着剤組成物の周波数0.1Hzより0～50℃における温度範囲の動的剪断貯蔵弾性率は $10^3 \sim 10^6$ Paの範囲にあるため、使用前には十分に柔らかく、従って被着体に対して容易に適用することができる。

【0094】請求項3に記載の発明では、上記カチオン重合性化合物(A)として、エポキシ基含有化合物が用いられ、従って、エポキシ基の開環重合により硬化するため、接着強度に優れた接着硬化物を与える。また、高分子(C)が、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基を有する化合物(C1)と、化合物(C1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(C)とを有する高分子であるため、十分な可使時間を確保し得るだけでなく、可使時間経過後に速やかに光後硬化型粘着剤組成物が硬化する。従って、可使時間の確保と速硬化性とを両立することができる。

【0095】請求項4に記載の発明に係る部材の接合方法では、本発明に係る光後硬化型粘着剤組成物を部材に塗布する前または塗布後に300nm以上、800nm未満の波長領域の光を、光強度が 5 mW/cm^2 以上となるように照射するため、重合開始剤(B)として光カチオン重合触媒を用いた場合、該光カチオン重合触媒が十分に活性化され、カチオン重合性化合物(A)の重合

・硬化が速やかにかつ確実に進行し、光後硬化型粘着剤組成物の硬化が速やかに進行する。従って、部材同士を強固に接合することができる。

【0096】また、本発明に係る光後硬化型粘着剤組成物が初期状態では十分な初期凝集力及び粘着力を有するため、煩雑な仮止め作業を必要とすることなく、部材同士を容易に接合することができる。

【0097】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることで、本発明をより詳細に説明する。

【0098】(評価方法)後述の実施例及び比較例においては、以下の要領で①エポキシ基の転化率、②SUS剪断接着力、及び③可使時間、並びに④弾性率(実施例4及び比較例2)を評価した。

【0099】①エポキシの転化率

エポキシの転化率は、まず組成物に含まれるエポキシ基量を含め、算出した。すなわち、上記光後硬化性粘着剤中のエポキシ基の含有量は、所定量の粘着剤に対して、塩化水素ジオキサン溶液、エタノール1対1の割合で加え、室温で5時間程度攪拌した後、未反応の塩化水素を水酸化カリウムで逆滴定を行い求めた。エポキシ基含有量(Z mol/g)を求める計算式は次のようになる。

$$\text{Z (mol/g)} = (\text{S2} - \text{S1}) \times \text{C} \times f / (\text{Ws} \times 1000)$$

S1 (mL) : 本試験に要した水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

S2 (mL) : 空試験に要した水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

C (mol/L) : 滴定に用いた水酸化カリウムのエタノール溶液の濃度

f : 滴定に用いた水酸化カリウムのエタノール溶液のファクター

Ws (g) : 滴定試料の採取量

但し、滴定試料にカルボキシル基等の酸を有するときは、予め酸の濃度を求めておき、その値をZから減じた値が、エポキシ基含有量となる。

【0100】従って、エポキシ基の転化率(Con v (%))は、以下の式により求めた。

$$\text{Con v} = (\text{Z0} - \text{Z1}) / \text{Z0} \times 100$$

Z0 (mol/g) : 光照射前の光後硬化型粘着剤のエポキシ基含有量

Z1 (mol/g) : 光照射後の所定時間経過したときの光後硬化型粘着剤のエポキシ基含有量

【0101】②剪断接着力

実施例1～3、及び比較例で得られた光後硬化型粘着シートを $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の大きさに切断し、耐水研磨紙#280で研磨し、酢酸エチルで表面を脱脂乾燥させた、幅30mm、長さ150mm、厚さ2mmのステンレス板(SUS304、以下被着体Aと略す)上に貼付

する。300nm～370nmの波長領域で、光強度が30mW/cm²となるような光を30秒間、貼った光硬化型粘着シートに照射した。光照射後直ちに、硬化性粘着シートに被覆してあるポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、別の被着体Aを貼り合わせ、接合された剪断接着力試験片を得た。剪断接着力の測定は、貼り合わせてから7日間の養生の後、JIS Z 6850に準じて引っ張り試験器を用いて、引っ張り強度10mm/分で剪断接着力の測定を行った。

【0102】③可使時間

上記剪断接着力評価では、被着体Aの上に貼った硬化型粘着シートに照射し、所定の時間経過後、別の被着体Aを貼り合わせるが、本発明の目的から、照射後長時間経過しても、剪断接着力が照射直後に貼り合わせた時とほぼ等しければ、効果があると評価できる。従って、効果があったと評価できる最長の光照射後の貼り合わせまでの時間を可使時間とした。

【0103】④弾性率

動的剪断貯蔵弾性率の測定は、レオメトリックス社製、粘弾性スペクトルメーターRDA-11により、測定温度25℃、印加周波数0.1Hz、印加歪2.0%の測定条件で、φ25mmのアルミプレート板に挟み行った。

【0104】(実施例1) 2Lセバラブルフラスコ内で、エチルアクリレート500gと、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート828)500gと、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700)1gと、重合開始剤(B)(旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170)5gと、ポリプロピレングリコール(数平均分子量2000)50gとを均一になるまで攪拌し、混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0105】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み0.3mmとなるように塗工した。塗工された塗膜に対して、表面が離型処理された別のポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、塗膜を被覆した。このようにして、ポリエチレンテレフタレートフィルム間に光重合性組成物層が挟持された積層体を得た。

【0106】上記積層体に、400nmに最大発行波長を有する蛍光灯を用い、370nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が1mW/cm²となるように10分間照射し、シート状に成形される光後硬化型粘着剤組成物を得た。

【0107】上記シート状の光後硬化型粘着剤組成物に、高圧水銀灯を用いて光強度が30mW/cm²となるように光を30秒間照射し、重合開始剤(B)を活性

化した後、25℃において30分後に、該光後硬化粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定した。この場合のエポキシ基の転化率は15%で、10%を超えていた(光照射5分後のエポキシ基の転化率は、5%)。

【0108】さらに、上記高圧水銀灯を用いて光を照射してから25℃で7日間養生した後、再度光後硬化型粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定したところ、80%であった。

10 【0109】上記光後硬化型粘着剤組成物シートの硬化前の剪断接着力は0.5kgf/cm²、光照射後7日間養生後の剪断接着力は30kgf/cm²であった。また、可使時間は40分であった。

【0110】(実施例2) 2Lセバラブルフラスコ内で、エチルアクリレート500gと、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート828)500gと、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700)1gと、重合開始剤(B)(旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170)5gと、ジシクロヘキサノー18-クラウン-6を5gとを均一になるまで攪拌し、混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

30 【0111】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み0.3mmとなるように塗工した。塗工された塗膜に対して、表面が離型処理された別のポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、塗膜を被覆した。このようにして、ポリエチレンテレフタレートフィルム間に光重合性組成物層が挟持された積層体を得た。

【0112】上記積層体に、400nmに最大発行波長を有する蛍光灯を用い、370nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が1mW/cm²となるように10分間照射し、シート状に成形される光後硬化型粘着剤組成物を得た。

40 【0113】上記シート状の光後硬化型粘着剤組成物に、高圧水銀灯を用いて光強度が30mW/cm²となるように光を30秒間照射し、重合開始剤(B)を活性化した後、25℃において60分後に、該光後硬化粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定した。この場合のエポキシ基の転化率は20%で、10%を超えていた(光照射5分後のエポキシ基の転化率は、5%)。

【0114】さらに、上記高圧水銀灯を用いて光を照射してから25℃で7日間養生した後、再度光後硬化型粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定したところ、80%であった。

50 【0115】上記光後硬化型粘着剤組成物シートの硬化

前の剪断接着力は 0.9 kgf/cm^2 、光照射後7日間養生後の剪断接着力は 40 kgf/cm^2 であった。また、可使時間は80分であった。

【0116】(実施例3) 2Lセバラブルフラスコ内で、テトラヒドロフルフリルアクリレート300gと、ブラクセルFM-1D(前述した化合物2で $n=1$ 、ダイセル化学社製、商品名:エビコート828)500gと、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名:イルガキュア1700)1gと、重合開始剤(B)(旭電化工業社製、商品名:オプトマーSP-170)5gと、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6を5gとを均一になるまで攪拌し、混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0117】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み0.3mmとなるように塗工した。塗工された塗膜に対して、表面が離型処理された別のポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、塗膜を被覆した。このようにして、ポリエチレンテレフタレートフィルム間に光重合性組成物層が挟持された積層体を得た。

【0118】上記積層体に、400nmに最大発行波長を有する蛍光灯を用い、370nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が 1 mW/cm^2 となるように10分間照射し、シート状に成形される光後硬化型粘着剤組成物を得た。

【0119】上記シート状の光後硬化型粘着剤組成物に、高圧水銀灯を用いて光強度が 30 mW/cm^2 となるように光を30秒間照射し、重合開始剤(B)を活性化した後、25℃において60分後に、該光後硬化粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定した。この場合のエポキシ基の転化率は15%で、10%を超えていた(光照射5分後のエポキシ基の転化率は、7%)。

【0120】さらに、上記高圧水銀灯を用いて光を照射してから25℃で7日間養生した後、再度光後硬化型粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定したところ、98%であった。

【0121】上記光後硬化型粘着剤組成物シートの硬化前の剪断接着力は 0.8 kgf/cm^2 、光照射後7日間養生後の剪断接着力は 80 kgf/cm^2 であった。また、可使時間は80分であった。

【0122】(比較例1) 2Lセバラブルフラスコ内で、エチルアクリレート500gと、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エビコート828)500gと、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名:イルガキュア1700)

1gと、重合開始剤(B)(旭電化工業社製、商品名:オプトマーSP-170)5gとを均一になるまで攪拌し、混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0123】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み0.3mmとなるように塗工した。塗工された塗膜に対して、表面が離型処理された別のポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、塗膜を被覆した。このようにして、ポリエチレンテレフタレートフィルム間に光重合性組成物層が挟持された積層体を得た。

【0124】上記積層体に、400nmに最大発行波長を有する蛍光灯を用い、370nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が 1 mW/cm^2 となるように10分間照射し、シート状に成形される光後硬化型粘着剤組成物を得た。

【0125】上記シート状の光後硬化型粘着剤組成物に、高圧水銀灯を用いて光強度が 30 mW/cm^2 となるように光を30秒間照射し、重合開始剤(B)を活性化した後、25℃において30分後に、該光後硬化粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定した。この場合のエポキシ基の転化率は25%で、10%を超えていた。

【0126】さらに、上記高圧水銀灯を用いて光を照射してから25℃で7日間養生した後、再度光後硬化型粘着剤組成物シートからサンプルを切り出し、エポキシ基の転化率を測定したところ、80%であった。

【0127】上記光後硬化型粘着剤組成物シートの硬化前の剪断接着力は 0.5 kgf/cm^2 、光照射後7日間養生後の剪断接着力は 40 kgf/cm^2 であった。また、可使時間は5分であった。

【0128】(実施例4) 2Lセバラブルフラスコ内で、テトラヒドロフルフリルアクリレート300gと、ブラクセルFM-5D($n=1$ である前述した化合物2、ダイセル化学工業社製)200gと、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エビコート828)500gと、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名:イルガキュア1700)1gと、重合開始剤(B)(旭電化工業社製、商品名:オプトマーSP-170)5gと、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6を3gとを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0129】上記光重合性組成物を用い、実施例1と同様にして光後硬化型粘着剤組成物シートを得た。この光後硬化型粘着剤組成物シートの周波数0.1Hz及び25℃における動的剪断貯蔵弾性率は $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ であ

った。

〔0130〕上記光後硬化型粘着剤組成物シートに、高圧水銀灯を用いて光強度が 30 mW/cm^2 となるように 365 nm の波長の光を30秒間照射し、重合開始剤(B)を活性化した後、 25°C 及び60分後に、 0.1 Hz 、 25°C における動的剪断貯蔵弾性率を測定したところ、光照射前の動的剪断貯蔵弾性率は 10^1 Pa で10倍を超えていることが確かめられた(光照射5分後の弾性率は、 10^1 Pa)。さらに、上記重合開始剤(B)を活性化させるために光を照射した後、 25°C で7日間養生した後、周波数 0.1 Hz 及び 25°C における動的剪断貯蔵弾性率を測定したところ、 10^1 Pa であった。

〔0131〕上記光後硬化型粘着剤組成物シートを用い、実施例1と同様に剪断接着力を評価したところ、硬化前の剪断接着力は 0.8 kgf/cm^2 であり、光を照射して7日間養生した後の剪断接着力は 80 kgf/cm^2 であった。また、実施例1と同様にして可使時間を評価したところ、80分であった。

〔0132〕(比較例2) 2Lセバラブルフラスコ内で、テトラヒドロフルフリルアクリレート 300 g と、ブラクセルFM-5D($n=1$ である前述した化合物2、ダイセル化学工業社製) 200 g と、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エビコート828) 500 g と、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名:イルガキュア1700) 1 g と、重合開始剤(B)(旭電化工業社製、商品名:オプトマーSP-170) 5 g とを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

〔0133〕上記光重合性組成物を用い、実施例1と同様にして光後硬化型粘着剤組成物シートを得た。この光後硬化型粘着剤組成物シートの周波数 0.1 Hz 及び 25°C における動的剪断貯蔵弾性率が $8 \times 10^1\text{ Pa}$ であった。

〔0134〕上記光後硬化型粘着剤組成物シートに、高圧水銀灯を用いて光強度が 30 mW/cm^2 となるように 365 nm の波長の光を30秒間照射し、重合開始剤(B)を活性化した後、 25°C 及び1分後に、 25°C における動的剪断貯蔵弾性率を測定したところ、光照射前の動的剪断貯蔵弾性率は 10^1 Pa で10倍を超えていることが確かめられた。さらに、上記重合開始剤(B)を活性化させるために光を照射した後、 25°C で7日間

養生した後、周波数 0.1 Hz 及び 25°C における動的剪断貯蔵弾性率を測定したところ、 10^1 Pa であった。

〔0135〕上記光後硬化型粘着剤組成物シートを用い、実施例1と同様に剪断接着力を評価したところ、硬化前の剪断接着力は 0.5 kgf/cm^2 であり、光を照射して7日間養生した後の剪断接着力は 40 kgf/cm^2 であった。また、実施例1と同様にして可使時間を評価したところ、5分であった。

〔0136〕

〔発明の効果〕請求項1に記載の発明に係る光後硬化型粘着剤組成物では、上記カチオン重合性化合物(A)と、重合開始剤(B)と、高分子(C)とを含み、光照射後重合開始剤(B)を活性化してから 25°C において5分～5時間の範囲の時間においてカチオン重合性化合物(A)の転化率が10%を超え、さらに 25°C で7日間養生した後のカチオン重合性化合物(A)の転化率が50%以上となるため、初期状態では、仮止め及び仮固定できるほどの粘着力を有し、被着体に対して容易に適用することができ、さらに光照射後しばらくの間は粘着力が持続し、余裕をもって接合作業ができる程度の可使時間を確保し得る。加えて、硬化完了後には、十分な接着強度を発現する。

〔0137〕請求項2に記載の発明に係る光後硬化型粘着剤組成物では、上記カチオン重合請求項化合物(A)と、重合開始剤(B)と、高分子(C)とを含み、周波数 0.1 Hz 、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率が $10^1 \sim 10^6\text{ Pa}$ の範囲にあるため、初期状態では十分な粘着性を示し、被着体に容易に適用することができると共に、該粘着力が光照射後もしばらくの間持続するため、接合作業を余裕をもって行い得る可使時間を十分な長さとすることができる。しかも、 25°C で5分～5時間の範囲における 25°C における動的剪断貯蔵弾性率が光照射前の弾性率の10倍を超え、かつ 25°C で7日間養生した後の周波数 0.1 Hz 、 25°C における動的剪断貯蔵弾性率が $10^6 \sim 10^8\text{ Pa}$ の範囲にあるため、十分な接着強度を発現し得る接着硬化物を与える。

〔0138〕よって、請求項1、2に記載の発明に係る光後硬化型粘着剤組成物を用いることにより、被着体同士を煩雑な仮止め作業を行うことなく、容易に仮固定とすることができ、さらに光照射後十分な可使時間が確保されるので、余裕をもって接合作業を行うことができる。また、硬化完了後には、強固な接着硬化物を与えるため、被着体同士を強固に接合することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J036 AD08 AF06 AJ08 AK03 AK04
FB03 FB18 GA22 GA24 HA02
JA06
4J040 DA002 DA142 DB021 DB031
DC022 DD051 DD052 DE022
DF042 DF052 EC041 EC061
EC071 EC091 EC151 EC211
EC351 EC401 ED002 EE002
EF002 EK032 EL022 GA02
GA04 GA10 GA11 JB08 KA13
KA14 LA06 PA32 PA38 PA41

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-144094

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C09J201/02
C08G 59/68
C09J 5/00
C09J163/00

(21)Application number : 10-328177

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1998

(72)Inventor : FUKUI KOJI

(54) LIGHT POSTCURABLE ADHESIVE COMPOSITION AND BONDING OF PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light postcurable adhesive compsn. which shows a sufficient pressure-sensitive adhesivity at an initial stage, ensures a sufficient available application time after light irradiation, and furnishes an excellent adhesive strength after curing.

SOLUTION: This is a light postcurable adhesive compsn. contg. a cationically polymerizable compd. (A) having at least one cationically polymerizable group in one molecule, a photopolymerization initiator (B) which can polymerize or cure the cationically polymerizable compd. (A) with light irradiation, and at least one type of polymer (C). When the photopolymerization initiator (B) is activated by irradiating this adhesive compsn. with light, the conversion rate of the cationically polymerizable compd. (A) exceeds 10% in the time range of 5 min to 5 hr at 25° C. Furthermore, the conversion rate is 50% or more when aged at 25° C for 7 days.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 08.07.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

IPD and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The cationic polymerization nature compound which has at least one cationic polymerization nature machine in a monad, (B) The polymerization initiator which makes the polymerization of a cationic polymerization nature compound (A) start by the ability irradiating light, (C) It is an optical postcure mold binder constituent containing at least one kind of macromolecule. Since light is irradiated at this binder constituent and a polymerization initiator (B) is activated The optical postcure mold binder constituent characterized by the invert ratio of the compound (A) after the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) exceeding 10% in the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours in 25 degrees C and recuperating itself for seven days at 25 more degrees C becoming 50% or more.

[Claim 2] (A) The cationic polymerization nature compound which has at least one cationic polymerization nature machine in a monad, (B) The polymerization initiator which makes the polymerization of a cationic polymerization nature compound (A) start by the ability irradiating light, (C) It is an optical postcure mold binder constituent containing at least one kind of macromolecule. The frequency of 0.1Hz of this binder constituent and the dynamic shear storage modulus in a 0-50-degree C temperature requirement are in the range of 103 - 106 Pa. After activating a polymerization initiator (B) by the exposure of light, it sets to the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours at 25 degrees C. The dynamic shear storage modulus in 25 degrees C exceeds 10 times of the dynamic shear storage modulus before an optical exposure. And the optical postcure mold binder constituent characterized by the frequency of 0.1Hz and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C being in the range of 106 - 108 Pa after recuperating themselves for seven days at 25 more degrees C.

[Claim 3] The optical postcure mold binder constituent according to claim 1 or 2 characterized by for the cationic polymerization nature machine of said cationic polymerization nature compound (A) being an epoxy group, and being the macromolecule with which said macromolecule (C) consists of a compound which has at least one acryloyl (meta) radical and at least one hydroxyl group in 1 (C1) molecule, and a compound (C2) (C1) and the compound which has a copolymerizable unsaturated bond.

[Claim 4] After spreading before applying an optical postcure mold binder constituent according to claim 1 to 3 at least to one side of the member which should be joined, optical reinforcement is light (300nm or more and less than 800nm) 5 mW/cm² The junction approach of the member characterized by irradiating so that it may become the above, and joining members after an optical exposure.

[Translation done.]

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
3. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the junction approach of an optical postcure mold binder constituent and a member, more, in a detail, it has adhesion in an initial state, while after an optical exposure is for a while, adhesion continues, it can join easily, and this invention relates to the junction approach of the member using the optical postcure mold binder constituent and this binder constituent which discover firm bond strength after fixed time amount, after performing an optical exposure.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, the so-called adhesive having the simple workability of a binder, the safety by volatile matter not being included, and about the same bond strength and coat reinforcement as adhesives is proposed.

[0003] For example, the adhesion tape using the pressure-sensitive thermosetting adhesive which becomes JP.2-272076.A from the photopolymerization nature constituent containing an acrylate monomer and an epoxy resin is indicated. Here, the polymerization only of the acrylate monomer is carried out among photopolymerization nature constituents, and it considers as adhesive tape. In this condition, an epoxy resin is hardened with heating lamination and after an appropriate time through adhesive tape, and suppose adherends that sufficient bond strength is obtained by it.

[0004] However, an epoxy resin is stiffened to JP.2-272076.A using heat, and it is made to discover adhesive strength by the approach of a publication. Therefore, it could not apply to the adherend which thermal resistance, such as plastics, becomes from the ingredient which is not enough, but the quality of the material of the adherend which is a candidate for adhesion had a limit.

[0005] On the other hand, the pressure sensitive adhesive which contains an optical radical polymerization nature component like an acrylate monomer, an optical cationic polymerization nature component like an epoxy compound, and an organic metal complex salt polymerization initiator in the Patent Publication table No. 506465 [five to] official report is indicated. This pressure sensitive adhesive is proposed in order to heighten adhesion, it irradiates light on the occasion of manufacture of a pressure sensitive adhesive, and carries out the polymerization of the both sides of the above-mentioned optical radical polymerization nature component and an optical cationic polymerization nature component. That is, the both sides of a radical polymerization and cationic polymerization are caused, and the pressure sensitive adhesive is constituted.

[0006] Therefore, when a pressure sensitive adhesive is fabricated for example, in the shape of a sheet etc., it has already completed, and the polymerization reaction is constituted so that it may have sufficient sheet reinforcement beforehand. Therefore, although the outstanding adhesion was demonstrated on the occasion of junction of adherend, even if it added energy, such as heat and light, improvement in bond strength was not able to be desired any more.

[0007] On the other hand, epoxy system adhesives are widely used for the lamination of various members from the ability of the adhesion hardened material to paste up the ingredient far-reaching [glass / a metal plastics, or] in excelling in creep resistance, lightfastness, a water resisting property, thermal resistance, chemical resistance, etc., excelling in bond strength, and a list (a "new epoxy resin", the Kakiuchi ***** , Shokodo, 1985 issue).

[0008] However, generally epoxy resin adhesive is used with the liquefied gestalt, therefore — that the spreading unevenness at the time of spreading of epoxy resin adhesive arises **** — the adhesives at the time of superfluuous spreading — oozing out — the fine sight of the end face for a joint might be spoiled Moreover, since it was liquefied, it was not able to reapply to the field applied once again. Furthermore, since it was constituted as 2 liquid type adhesives, the mixing ratio of base resin and a curing agent is limited, and it was usually easy to produce the adhesive agent by mixed mistake.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

film is proposed (JP.60-173076.A). However, such a sheet-like epoxy adhesive has a high elastic modulus in an ordinary state, and since initial adhesion is low, it does not have a tacking sex. Therefore, there was a problem that the workability at the time of junction was not enough. Moreover, since a sheet-like epoxy adhesive did not have the enough adhesion over adherend, it was faced sticking adherend, needed severe hardening conditions like an elevated-temperature press or a high-pressure press, and was not able to apply them to the adherend which does not have resistance in such hardening conditions.

[0010] Invention-in-this-application persons proposed the photopolymerization nature constituent using two different polymerization modes previously (JP.9-279103.A). That is, the photopolymerization nature constituent including a monomer like an acrylic monomer which can carry out a radical polymerization, radical polymerization catalyst, an epoxy group content compound, and the cationic polymerization catalyst that stiffens an epoxy group content compound was proposed. Here, after irradiating light beforehand, activating radical polymerization catalyst, carrying out the polymerization of the radical polymerization nature monomer and generating an adhesive grant polymer, a constituent is fabricated in the shape of a sheet. On the occasion of use, the light which makes this sheet activate a cationic polymerization catalyst is irradiated, an epoxy resin is stiffened, and sufficient bond strength is obtained by it.

[0011] However, after irradiating light, the problem of requiring care of health of long duration was to stiffen an epoxy resin. Moreover, invention-in-this-application persons proposed previously the hardening mold adhesive which sticks adherends on the hardening conditions which cannot receive a limit of adherend easily (JP.10-120988.A). Here, the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet containing an acrylic polymer, an epoxy resin, and an optical cationic initiator is indicated. In this hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, an optical cationic initiator is activated by the exposure of light and an epoxy resin hardens. Therefore, before sticking a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet on adherend, after pasting, adherends can be firmly joined only by irradiating light, and the thermal resistance of adherend does not pose a problem, either.

[0012] However, since a hardening reaction advanced and the elastic modulus of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet rose after a while at the same time it irradiates light at a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, adhesiveness was lost and lamination was difficult. That is, there was a problem that time amount, i.e., working life, after irradiating light until lamination becomes possible was short. Then, invention-in-this-application persons added vinyl ether to the hardening mold adhesive constituent, and have considered extension of working life by it (EP 0819746A No. 2 official report). However, when vinyl ether was added and working life was extended, the adhesive strength after hardening was not sometimes enough too.

[0013] On the other hand, in order to control the surface layer hardening phenomenon called leather **** immediately produced after ultraviolet-rays exposure, UV hardenable epoxy resin constituent of the delay hardening mold using the binder containing the Pori (alkylene oxide) residue part is indicated by JP.63-248825.A. However, since it was going to fulfill the property for controlling the above-mentioned leather **** to improvement in adhesive strength, and coincidence, it was difficult to design these properties independently.

[0014] Moreover, the sensitization hardenable epoxy adhesive constituent using the epoxide concrete retarder chosen from the group which becomes JP.3-172378.A from the organic material permuted by nitril or vinyl ether is indicated. Here, although working life may be extended till about 40 minutes by using the organic material permuted by nitril or vinyl ether, reference is not made especially about adhesive strength.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can show the pressure-sensitive adhesive property which has sufficient initial adhesion and cohesive force in ordinary temperature, namely, was excellent in view of the present condition of the conventional technique mentioned above, can secure sufficient working life after the exposure of light on the occasion of junction, and is to offer the junction approach of the member using the optical postcure mold binder constituent and this binder constituent which are moreover excellent also in the adhesive strength after hardening.

[0016]

[Means for Solving the Problem] The cationic polymerization nature compound with which invention according to claim 1 has at least one cationic polymerization nature machine in the (A) monad, (B) The polymerization initiator which makes the polymerization of a cationic polymerization nature compound (A) start by the ability irradiating light, (C) It is an optical postcure mold binder constituent containing at least one kind of macromolecule. Since light is irradiated at this binder constituent and a polymerization initiator (B) is activated It is characterized by the invert ratio of the compound (A) after the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) exceeding 10% in the time amount of the range of 5 minutes ~ 5 hours in 25 degrees C and recuperating itself for seven days at 25 more degrees C becoming 50% or more.

[0017] The cationic polymerization nature compound with which invention according to claim 2 has at least one

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

JP.2000-144094.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/15 ページ

cationic polymerization nature machine in the (A) monad, (B) The polymerization initiator which makes the polymerization of a cationic polymerization nature compound (A) start by the ability irradiating light, (C) It is an optical postcure mold binder constituent containing at least one kind of macromolecule. The frequency of 0.1Hz of this binder constituent and the dynamic shear storage modulus in a 0-50-degree C temperature requirement are in the range of 103 ~ 108 Pa. After activating a polymerization initiator (B) by the exposure of light, it sets to the time amount of the range of 5 minutes ~ 5 hours at 25 degrees C. After the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C exceeding 10 times of the dynamic shear storage modulus before an optical exposure and recuperating oneself for seven days at 25 more degrees C, it is characterized by the frequency of 0.1Hz and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C being in the range of 106 ~ 108 Pa.

[0018] Invention according to claim 3 is set to a photo-curing mold binder constituent according to claim 1 or 2. As a cationic polymerization nature compound (A), that whose cationic polymerization nature machine is an epoxy group was used. A macromolecule (C) is characterized by using the macromolecule which consists of the compound which has at least one acryloyl (meta) radical and at least one hydroxyl group and (C2) a compound (C1), and a compound which has a copolymerizable unsaturated bond into 1 molecule at least (C1) at a list.

[0019] Before the junction approach of the member concerning invention according to claim 4 applies an optical postcure mold binder constituent according to claim 1 to 3 at least to one side of the member which should be joined, it is characterized by irradiating light (300nm or more and less than 800nm) so that optical reinforcement may become two or more mW/cm, and joining members after an optical exposure after spreading. Hereafter, the detail of this invention is explained.

[0020] (Cationic polymerization nature compound (A)) as the cationic polymerization nature compound (A) used in this invention — the inside of 1 molecule — at least — ** — it is not limited especially as long as it is the compound which has one cationic polymerization nature machine. For example, the cationic polymerization nature compound which has cationic polymerization nature machines, such as a BINIROKISHI radical, a styryl radical, an epoxy group, and an OKISETANIRU radical, can be used. Preferably, since it excels in an adhesive property and endurance, the compound which has an epoxy group as a cationic polymerization nature machine is used suitably.

[0021] If it illustrates in more detail, as a compound containing a BINIROKISHI radical For example, n-propyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, tert-amyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, octadecyl vinyl ether, 2-chloro ethyl vinyl ether, Ethylene glycol butyl vinyl ether, the TORICHIREN glycol methyl vinyl ether, Benzoic-acid (4-BINIROKISHI) butyl, the ethylene glycol divinyl ether, the triethylene-glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, Tetraethylene glycol divinyl ether, butane -1, the 4-diol-divinyl ether, A hexane -1, the 6-diol-divinyl ether, a cyclohexane -1, the 4-dimethanol-divinyl ether, isophthalate di(4-vinylxy)butyl, di(4-vinylxy)butyl glutarate, The ***** (4-BINIROKISHI) butyl trimethylol propane TORIBINIRU ether, 2-hydroxyethyl vinyl ether, 4-hydroxybutyl vinyl ether, 6-hydroxy hexyl vinyl ether, a cyclohexane -1, 4-dimethanol-mono-vinyl ether, Although diethylene-glycol mono-vinyl ether 3-aminopropyl vinyl ether, 2-(N and N-diethylamino) ethyl vinyl ether, urethane vinyl ether, polyester vinyl ether, etc. can be mentioned, it is not limited especially.

[0022] As a compound containing a styryl radical, although styrene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, p-methoxy styrene, p-tert-butoxy styrene, p-chloro methyl styrene, p-acetoxy styrene, a divinylbenzene, etc. can be mentioned, it is not limited especially.

[0023] Moreover, as a compound which has an epoxy group, although the bisphenol A system epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A system epoxy resin, a bisphenol F system epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, an aliphatic series ring type epoxy resin, a bromination epoxy resin, a rubber conversion epoxy resin, an urethane conversion epoxy resin, a glycidyl ester system compound, epoxidation polybutadiene, epoxidation SBS (SBS shows styrene-Butadiene Styrene), etc. are mentioned, it is not limited especially, for example. The above-mentioned epoxy compound discovers a high adhesive property and endurance after hardening.

[0024] Moreover, about the cationic polymerization nature compound (A) which has at least one cationic polymerization nature machine in the above-mentioned monad, only one sort may be used and two or more sorts may be used together. Furthermore, the compound which has in a monad the cationic polymerization nature machine with which plurality differs may be used.

[0025] (Polymerization initiator (B)) The exposure of light will not limit a cationic polymerization nature compound (A), especially if the above-mentioned polymerization initiator (B) is a polymerization or a compound to stiffen, but a well-known optical cationic polymerization catalyst etc. can be used for it.

[0026] As the above-mentioned optical cationic polymerization catalyst, although chosen out of an iron-allene complex compound, aromatic series diazonium salt, aromatic series iodonium salt, aromatic series sulfonium salt, pyridinium salt, an aluminum complex / silyl ether, etc., it is not limited especially, for example. Moreover, one

JP.2000-144094.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/15 ページ

two or more sorts may be used together.

[0027] As a concrete example of the above-mentioned optical cationic polymerization catalyst IRGACURE261 (Ciba-Geigy make), OPUTOMA SP-150 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), OPUTOMA SP-151 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), OPUTOMA SP-170 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), OPUTOMA SP-171 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), UVE-1014 (The General electronics company make), CD-1012 (Sartomer make), SAN-AID SI-80L (3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make), SAN-AID SI-100L (3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make), SAN-AID SI-100L (3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make), CI-2064 (Nippon Soda Co. Ltd. make), CI-2639 (Nippon Soda Co. Ltd. make), CI-2624 (Nippon Soda Co. Ltd. make), CI-2481 (Nippon Soda Co. Ltd. make), RHODORSIL Photoinitiator 2074 (Rhône-Poulenc S.A. make), UVI-6990 (made in Union Carbide), BBI-103 (the Midori chemistry company make), MPI-103 (the Midori chemistry company make), TPS-103 (the Midori chemistry company make), The thing of marketing, such as MDS-103 (the Midori chemistry company make), DTS-103 (the Midori chemistry company make), DTS-103 (the Midori chemistry company make), NAT-103 (the Midori chemistry company make), and NDS-103 (the Midori chemistry company make), can be used.

[0028] (Giant molecule (C)) It is not limited especially as long as adhesiveness may be made to discover as a giant molecule (C) in a cationic polymerization nature compound (A) and the constituent which serves as a polymerization initiator (B) from a compound (C). Moreover, you may use about a macromolecule (C), combining two or more sorts of macromolecules suitably.

[0029] As the above-mentioned macromolecule (C), an acrylic (meta) polymer, polyester, polyurethane, silicone, a polyether, a polycarbonate, polyvinyl ether, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a polyisobutylene, polyolefine, etc. can be used, and the copolymer based on these can also be used.

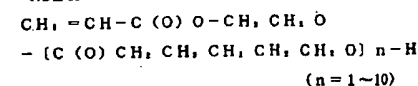
[0030] Although for example, random-copolymer structure, block-copolymer structure, alternating copolymer structure, stereoregularity copolymer structure, multi-branching copolymer structure, star type copolymer structure, arborcescence copolymer structure, ladder copolymer structure, annular copolymer structure, helix copolymer structure, etc. are mentioned also about the polymer structure of the above-mentioned giant molecule (C), it is not limited especially.

[0031] A large thing is desirable and the molecular weight of the above-mentioned macromolecule (C) has that desirable whose weight average molecular weight is 200,000 to about 5 million. When weight average molecular weight is 200,000 or less, the cohesive force of an optical postcure mold binder constituent is insufficient, and a cobwebbing may be produced, it may exfoliate at the time of pasting and 5 million is exceeded, the viscosity of a constituent becomes high too much and spreading and sheet forming may become difficult.

[0032] As the above-mentioned macromolecule (C), the macromolecule containing the compound (C1) which has the acryloyl (meta) radical of one basis and at least one hydroxyl group it is desirable and few in 1 molecule, and a compound (C1) and the compound (C2) which has a copolymerizable unsaturated bond is used, it can fully raise the cure rate after working life progress, and it is desirable.

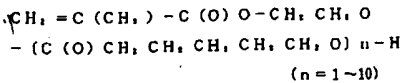
[0033] Although it is not limited as the above-mentioned compound (C1) especially as long as it has at least one acryloyl (meta) radical and at least one hydroxyl group in 1 molecule For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 5-hydroxy pentyl (meta) acrylate, 6-hydroxy hexyl (meta) acrylate, 3-hydroxy-3-methylbutyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, 2-[(meth)acryloyloxy] ethyl 2-hydroxyethyl Phthalic acid, 2-[(meth)acryloyloxy] ethyl 2-hydroxypropyl A phthalic acid, [0034]

[Formula 1]
(化合物 1)

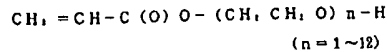


[0035]

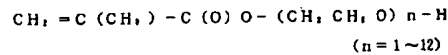
[Formula 2]



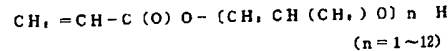
[0036]
[Formula 3]
(化合物 3)



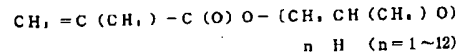
[0037]
[Formula 4]
(化合物 4)



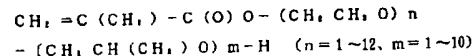
[0038]
[Formula 5]
(化合物 5)



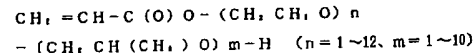
[0039]
[Formula 6]
(化合物 6)



[0040]
[Formula 7]
(化合物 7)



[0041]
[Formula 8]
(化合物 8)



[0042]
[Formula 9]

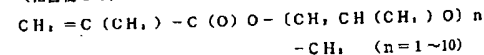
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/04/24

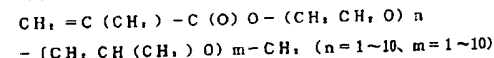
JP.2000-144094.A [DETAILED DESCRIPTION]

7/15 ページ

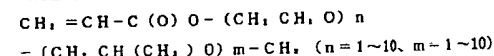
[0052]
[Formula 14]
(化合物 1 4)



[0053]
[Formula 15]
(化合物 1 5)



[0054]
[Formula 16]
(化合物 1 6)



[0055] **** can be used. In this invention, it is desirable about the blending ratio of coal of the above-mentioned compound (C1) and a compound (C2) to make a compound (C2) into the range of one to 10000 polymerization to the compound (C1) 100 weight section. When the blending ratio of coal of a compound (C2) is under 1 weight section, the cure rate after an optical exposure becomes too much early, it may become difficult to secure working life and the 10000 weight sections are exceeded, a cure rate becomes slow too much and it is sometimes difficult to realize the cure rate which can be equal to practical use.

[0056] (Blending ratio of coal) In this invention, it is desirable to make [as opposed to / blending ratio of coal / of a cationic polymerization nature compound (A), a polymerization initiator (B), and a giant molecule (C) / the cationic polymerization nature compound (A) 100 weight section] a polymerization initiator (B) into the range of the 1 - 10000 weight section about the range of the 0.001 - 1000 weight section and a giant molecule (C).

[0057] When a polymerization initiator (B) is under the 0.001 weight section, the active species concentration generated by optical exposure may become low, it may become difficult to obtain sufficient cure rate and the 1000 weight sections are exceeded, the active species concentration generated by optical exposure becomes high too much, and it may become difficult to control a polymerization or a cure rate.

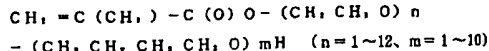
[0058] If the manifestation of the adhesiveness by the macromolecule (C) and initial cohesive force may be unable to be expected and the 10000 weight sections are exceeded, when a macromolecule (C) is under 1 weight section, even if the blending ratio of coal of a cationic polymerization nature compound (A) will become low and a cationic polymerization nature compound (A) will harden, it may become difficult to heighten the adhesive strength after an optical exposure.

[0059] (Invert ratio) In the optical posture mold binder constituent concerning invention according to claim 1 After irradiating light and carrying out activity of the polymerization initiator (B) to this binder constituent, in the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours, the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) exceeds 10% at 25 degrees C. And it is constituted so that the invert ratio of the cationic polymerization nature compound (A) after recuperating itself for seven more days at 25 degrees C may become 50% or more.

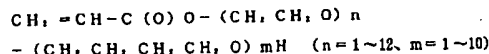
[0060] If the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) exceeds 10% after carrying out activity of Mitsuru putting and the polymerization initiator (B) before 5 minutes pass at 25 degrees C, in order that adhesion may begin to disappear promptly from immediately after an optical exposure, it becomes impossible to secure sufficient working life.

[0061] On the other hand, since activity of Mitsuru putting and the polymerization initiator (B) is carried out, even if 5 hours pass at 25 degrees C, when the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) does not exceed 10%, although working life can consider as sufficient die length, it becomes difficult to make hardening complete promptly.

[0062] When the invert ratio of the cationic polymerization nature compound (A) after making it harden and



[0043]
[Formula 10]
(化合物 1 0)



[0044] In addition, as the above-mentioned compound (C1), only one sort may be used or two or more sorts may be used together. Moreover, it is not limited especially as long as it has a compound (C1) and a copolymerizable unsaturated bond also about the above-mentioned compound (C2).

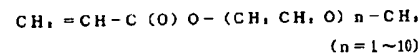
[0045] As the above-mentioned compound (C2), a styrene derivative, a vinyl ester derivative, N-vinyl derivative, an acrylate (meta) derivative, an acrylonitrile (meta) derivative, an acrylic acid (meta), a maleic anhydride, a maleimide acid derivative, etc. can be mentioned. Also about a compound (C2), only one sort may be used and two or more sorts may be used together.

[0046] As the above-mentioned styrene derivative, styrene, an indene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, p-methoxy styrene, p-tert-butoxy styrene, p-chloro methyl styrene, p-acetoxy styrene, a divinylbenzene, etc. can be mentioned, for example.

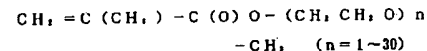
[0047] As the above-mentioned vinyl ester derivative, vinyl acetate, propionic acid vinyl, butanoic acid vinyl, caproic acid vinyl, cinnamic acid vinyl, etc. can be mentioned, for example. As the above-mentioned N-vinyl derivative, N-vinyl pyrrolidone, N-acryloyl morpholine, N-vinyl caprolactone, N-vinyl piperidine, etc. can be mentioned.

[0048] As an acrylate derivative, for example Methyl (meta) acrylate, (Meta) Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, Iso octyl (meta) acrylate, iso nonyl (meta) acrylate, Iso millimeter still (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, 2-butoxy ethyl (meta) acrylate, 2-phenoxy ethyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Hexane JIORUJI (meta) acrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pan TAERISURITORUJI (meta) acrylate, Pan TAERISURITORUJI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, epoxy acrylate, polyester acrylate, urethane acrylate [0049]

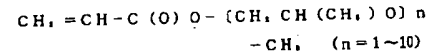
[Formula 11]
(化合物 1 1)



[0050]
[Formula 12]
(化合物 1 2)



[0051]
[Formula 13]
(化合物 1 3)



http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/04/24

JP.2000-144094.A [DETAILED DESCRIPTION]

8/15 ページ

recuperating itself for seven days at 25 degrees C does not exceed 50%, hardening becomes imperfect and it becomes impossible furthermore, to expect sufficient adhesive strength after an optical exposure.

[0063] (Dynamic shear storage modulus in invention according to claim 2) In the optical posture mold binder constituent concerning invention according to claim 2 After the frequency of 0.1Hz and the dynamic shear storage modulus in a 0-50-degree C temperature requirement being in the range of 103 - 106 Pa and activating a polymerization initiator (B) by optical exposure, it sets to the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours at 25 degrees C. The dynamic shear storage modulus in 25 degrees C exceeds 10 times of the dynamic shear storage modulus before an optical exposure, and further, after recuperating oneself for seven days at 25 degrees C, as the dynamic storage modulus in 25 degrees C in the frequency of 0.1Hz is in the range of 106 - 108 Pa, it is constituted.

[0064] The above-mentioned dynamic shear storage modulus becomes [cohesive force becoming scarce and securing sufficient initial adhesion to the case of under 103 Pa] difficult in the frequency of 0.1Hz, and a 0-50-degree C temperature requirement. On the contrary, if 106 Pa is exceeded, an elastic modulus will become high too much and it will become difficult to secure initial adhesion.

[0065] Moreover, if the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C after irradiating light and activating a polymerization initiator (B) before passing for 5 minutes at 25 degrees C exceeds 10 times before an optical exposure, in order that early adhesion may begin to disappear promptly from immediately after an optical exposure, it is enough and it becomes difficult to secure working life.

[0066] Furthermore, although working life can be made into sufficient die length when the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C does not exceed 10 times of the dynamic shear storage modulus before an optical exposure, even if 5 hours pass at 25 degrees C, after irradiating light and activating a polymerization initiator (B), it becomes difficult to make hardening already complete promptly.

[0067] Furthermore, if it becomes impossible to expect sufficient adhesive strength with the lack of cohesive force and 108 Pa is exceeded when the above-mentioned dynamic shear storage modulus in 25 degrees C after recuperating itself for seven days at 25 degrees C does not exceed 106 Pa, it will become hard too much and adhesive strength will decline.

[0068] In addition, the optical posture mold binder constituent in this invention and its hardened material have a visco-elastic property, and generally the mechanical property in such matter changes with the speed and temperature of deformation to apply (the volume lectures and for "rheology" Society of Rheology, Japan, a macromolecule publication meeting, 1992 first edition). And the time amount-temperature conversion rule is experientially materialized by the knowledge on which the former was accumulated, and it is given as a formula of WLF. From such a rule of thumb, the measured value of the dynamic shear storage modulus in different conditions from the Measuring condition in invention according to claim 2 is convertible into the dynamic shear storage modulus in a Measuring condition according to claim 2 using the above-mentioned time amount-temperature conversion rule. Therefore, as long as such a reduced property fills the range according to claim 2, the measured value of the dynamic shear storage modulus measured on different conditions is contained in the range according to claim 2 the account of a top.

[0069] (The manufacture approach of an optical posture mold binder constituent) Especially manufacture of the optical posture nature binder constituent concerning this invention is not limited, but can use the approach of carrying out melting mixing of a cationic polymerization nature compound (A), a polymerization initiator (B), and the macromolecule (C), or the method of making it dissolve in a solvent and obtaining these. That is, according to the same offering condition of the compound and constituent to be used, it is chosen suitably.

[0070] Moreover, what is necessary is to carry out coating of the constituent by the well-known coating approaches, such as hot melt coating and cast coating, and just to consider as the shape of a sheet, when offering the above-mentioned optical posture nature binder constituent in the state of a pressure sensitive adhesive sheet.

[0071] Preferably Moreover, a cationic polymerization nature compound (A) and a polymerization initiator (B). The compound which has a partial saturation double bond in one sort or two or more sorts of 1 molecules (D). The photoresist constituent containing the compound (E) which carries out the polymerization of the compound (D) by optical exposure, and is used as a macromolecule (C) is obtained, light may be irradiated at this photoresist constituent, a compound (E) may be activated, the polymerization of the compound (D) may be carried out, and it may be made to generate a macromolecule (C). That is, the polymerization of the above-mentioned compound (D) may be made to generate a giant molecule (C), and the optical posture mold binder constituent concerning this invention containing a cationic polymerization nature compound (A), a polymerization initiator (B), and a giant molecule (C) may be formed.

[0072] As the light source which exposes the above-mentioned compound (E), the proper light sources, such as a low-pressure mercury lamp, a medium-pressure mercury lamp, a high-pressure mercury lamp, an

lamp, a metal halide lamp, and a fluorescent lamp, can be used. In order to expose a compound (E) and to leave a polymerization initiator (B) with un-exposing, it is desirable to use the light which cut the light of the sensitization wavelength region of a polymerization initiator (B) with the filter etc.

[0073] The compound which has the unsaturated bond which shows radical polymerization nature as the above-mentioned compound (D), for example can be used, and a styrene derivative, the compound which has a vinyl ester radical, the compound which has an acryloyl radical, the compound which has a methacryloyl radical can be mentioned as such an example.

[0074] Moreover, the compound it has in coincidence a compound and the unsaturated bond which shows two or more sorts of radical polymerization nature may be used as a compound (D). As the above-mentioned styrene derivative, styrene, an indene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, p-methoxy styrene, p-tert-butoxy styrene, p-chloro methyl styrene, p-acetoxy styrene, a divinylbenzene, etc. can be mentioned, for example. As a compound which has a vinyl ester radical, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, caproic-acid vinyl, benzoic-acid vinyl, cinnamic acid vinyl, etc. can be mentioned, for example.

[0075] (Meta) The compound which has an acryloyl radical (hereafter, acryloyl and methacryloyl one are named generically and an acrylic (meta) is called). moreover, as acrylate and (meta) acrylate (it names generically and acrylate (meta) is called) For example, the compound which esterifies an acrylic acid and the compound which has one hydroxyl group in 1 molecule, and is obtained at least. The compound which esterifies a methacrylic acid and the compound which has one hydroxyl group in 1 molecule, and is obtained, the compound which esterifies the compound which has two or more hydroxyl groups for an acrylic acid and a methacrylic acid in 1 molecule, and is obtained can be mentioned at least.

[0076] Moreover, it is suitable to use preferably, also about the above-mentioned compound (D), combining the compound (C1) and compound (C2) which were mentioned above, since a cure rate can fully be raised.

[0077] About a compound (E), as long as it is the compound in which sensitization to a polymerization initiator (B) is not shown, it is not limited but an optical radical polymerization nature initiator can be used suitably. As such an optical radical polymerization initiator, for example 4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, alpha-hydroxy - An alpha and alpha'-dimethyl acetophenone, a methoxy acetophenone, Acetophenone derivative compounds, such as 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone; Benzoin ethyl ether; Acyl FOSUFONATO benzoin ether system compound [such as the benzoin propyl ether.]; - ketal derivative compound [such as benzyl dimethyl ketal.]; - halogenation ketone; - acyl phosphoretted hydrogen oxide; - 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON, 2-benzyl-2-N, N-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-1-butanone; - 2, 4, and 6-methylbenzoyl-diphenylphosphine-oxide; screw Although (eta5-cyclopentadienyl)-bis(pentafluorophenyl)-titanium, bis(eta5-cyclopentadienyl)-bis[2 and 6-difluoro-3-(1H-pilus-1-IRU) phenyl] titanium, etc. are mentioned, it is not limited especially. Moreover, you may use it, choosing two or more sorts of radical polymerization initiators, and the thing of marketing containing the above-mentioned compound may be used.

[0078] (Component which others can add) In the optical posture mold binder constituent concerning this invention, a well-known tackifier, an extending agent, a sensitizer, etc. may be suitably blended in the range which does not check the purpose of this invention besides the above-mentioned indispensable component.

[0079] For example, as a tackifier, the petroleum system resin of rosin system resin, conversion rosin system resin, terpene system resin, terpene phenol system resin, aromatic series conversion terpene system resin, C5 system, or C9 system, cunarone resin, etc. may be added. When adherend is polyolefine, in order to make strong adhesive strength discover especially, rosin system resin and petroleum system resin are used preferably.

[0080] Moreover, in order to raise coating nature, regulators, such as extending agent, polyester, such as thixotropic agent; calcium carbonates, such as thickener; colloidal silica, such as acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polyisoprene rubber, and isobutylene isoprene rubber, and a polyvinyl pyrrolidone, titanium oxide, and clay, an acrylic (meta) polymer, polyurethane, silicone, a polyether, polyvinyl ether, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a polyisobutylene, and waxes, may be added.

[0081] Furthermore, when using the photoresist constituent concerning this invention as adhesives, in order to realize high shear adhesive strength, single fibers, such as organic hollow object; glass, such as organic hollow objects, such as organic sphere; vinylidene-chloride baluns, such as inorganic hollow object; nylon beads, such as glass balun, alumina balun, and ceramic balun, an acrylic bead, and a silicon bead, and acrylic balun, polyester, rayon, nylon, a cellulose, and acetate, etc. may be added.

[0082] Although a fibrous chip can be added in a constituent when blending the above-mentioned glass fiber, high shear adhesive strength can be obtained by sinking in and carrying out the polymerization of the above-mentioned photoresist constituent to a glass cloth.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

phenothiazine, a flavin, an acridine, a keto coumarin, a thioxan ton derivative, a benzophenone, an acetophenone, 2-chloro thioxanthone, 2, 4-dimethylthioxanthone, 2, 4-diethyl thioxanthone, 2, 4-diisopropyl thioxanthone, and isopropylthioxanthone, may be suitably added in order to raise photosensitivity.

[0084] In order to adjust time amount, i.e. working life, after irradiating light until lamination becomes possible 12-crown -4, 15-crown -5, 18-crown -6, 24-crown -8, 30-crown -10, 2-aminomethyl-12-crown -4, 2-aminomethyl-15-crown -5, 2-aminomethyl-18-crown -6, 2-hydroxymethyl-12-crown -4, 2-hydroxymethyl-15-crown -5, 2-hydroxymethyl-18-crown -6, dicyclohexano-18-crown-6, dicyclohexano-24-crown-8-dibenzo-18-crown -6, Dibenzo-24-crown -8, dibenzo-30-crown -10, benzo-12-crown -4, benzo-15-crown -5, benzo-18-crown -6, 4-amino benzo-15-crown -5, 4'-bromobenzo-15-crown -5, and 4' - Fomyl benzo-15-crown -5, - nitrobenzo-15-crown -5, 4' bis(benzo-15-crown -5) -15-ylmethyl] PIMERETO. Polyethers, such as a compound which has cyclic ether structures, such as Pori [dibenzoo-18-crown -6]-co-formaldehyde], or a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and the poly tetrahydrofuran, may be blended suitably.

[0085] (Workpiece using an optical posture nature binder constituent) the optical posture mold binder constituent concerning this invention — as the shape of a sheet — good — or a base material — at least — ** — it is good also as an optical posture mold pressure sensitive adhesive sheet which comes to carry out a laminating to the whole surface and a part. As the above-mentioned base material, various nonwoven fabrics, such as a rayon system or a cellulose system. Polyethylene, polyester, polystyrene, cellophane, polypropylene, The film which consists of various synthetic resin, such as polyimide, or a sheet, polyethylene foam. Various foam, such as urethane foam and a foaming vinyl chloride, polyethylene, polyester, Polystyrene, an acrylic, ABS, polypropylene, rigid polyvinyl chloride, The sheet which consists of various metals, such as the synthetic-resin plate which consists of various synthetic resin, such as a polycarbonate, steel, stainless steel, aluminum, copper, and a galvanized steel sheet or a plate, glass, the ceramics, wood, paper, cloth, etc. can be used, and it is not limited especially. Moreover, the configuration which is not restricted to thin things, such as the shape of a sheet and tabular, but has a prismatic form, a cylinder, and an aspheric surface front face also about the configuration of a base material is arbitration.

[0086] (The junction approach of a member) When joining members using the optical posture mold binder constituent concerning this invention, before applying an optical posture mold binder constituent at least to one side of a member, it is the wavelength field of the range of 300nm or more and less than 800nm after spreading, and optical reinforcement is 5 mW/cm². It is desirable to irradiate the above light and to join the member after [both] an optical exposure. 50 mW/cm² In the following, it may become difficult to fully activate an optical cationic initiator (B).

[0087] As the light source which exposes the above-mentioned photoresist constituent concerning this invention, EKISHIMA laser, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a microwave excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, or the natural light like sunlight can be mentioned, for example.

[0088] (Operation) In the optical posture mold binder constituent concerning invention according to claim 1, a polymerization initiator (B) is activated by the exposure of light, the cationic polymerization of a cationic polymerization nature compound (A) advances, and a polymerization and hardening of are done. Moreover, since the above-mentioned macromolecule (C) is blended as a cationic polymerization nature compound (A) and the optical posture nature binder constituent containing a polymerization initiator (B) and a macromolecule (C) show adhesiveness, in an initial state, it has sufficient initial cohesive force and adhesion. Therefore, the activity of a temporary tacking process etc. can be done using adhesion.

[0089] Therefore, since it can apply to adherend easily using adhesion and a polymerization and hardening of are done by the exposure of the above-mentioned light, after hardening, adherends are firmly joinable.

[0090] In addition, by invention according to claim 1, since a polymerization initiator (B) is activated by the exposure of light in the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours, the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) exceeds 10% at 25 degrees C. Since the invert ratio of the cationic polymerization nature compound (A) after recuperating itself for seven days at 25 more degrees C becomes 50% or more, after an optical exposure, adhesion continues for a while, and while sufficient working life to be able to do a junction activity with allowances is secured, the outstanding bond strength is discovered after hardening.

[0091] Moreover, after irradiating light and carrying out activity of the polymerization initiator (B) to an optical posture mold binder constituent in invention according to claim 2, it sets to the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours at 25 degrees C. Since the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C exceeds 10 times of the dynamic shear storage modulus before an optical exposure, adhesion can continue for a while after an optical exposure, and the working life of extent who can do a junction activity with allowances can be secured.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

JP.2000-144094.A [DETAILED DESCRIPTION]

11/15 ページ

[0092] Furthermore, since the frequency of 0.1Hz and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C are in the range of 106 - 108 Pa after recuperating themselves for seven days at 25 degrees C, an elastic modulus is raised and adherends are joined firmly.

[0093] In addition, from the frequency of 0.1Hz of the optical posture mold binder constituent before use, since the dynamic shear storage modulus of the temperature requirement in 0-50 degrees C is in the range of 103 - 106 Pa, before use, it is fully soft, therefore can be easily applied to adherend.

[0094] In invention according to claim 3, in order to use an epoxy group content compound, therefore to harden by the ring opening polymerization of an epoxy group as the above-mentioned cationic polymerization nature compound (A), the adhesion hardened material excellent in bond strength is given. Moreover, since a macromolecule (C) is a macromolecule which has the compound (C1) which has at least one acryloyl (meta) radical and at least one hydroxyl group, and a compound (C1) and the compound (C) which has a copolymerizable unsaturated bond, there is nothing as sufficient working life can be secured, and an optical posture mold binder constituent hardens promptly after working life progress. Therefore, it is compatible in reservation of working life and fast curability.

[0095] By the junction approach of the member concerning invention according to claim 4 Optical reinforcement is the light of a wavelength field (300nm or more and less than 800nm) after spreading before applying the optical posture mold binder constituent concerning this invention to a member 5 mW/cm² Since it irradiates so that it may become the above, When an optical cationic polymerization catalyst is used as a polymerization initiator (B), this optical cationic polymerization catalyst is fully activated, the polymerization and hardening of a cationic polymerization nature compound (A) advance promptly and certainly, and hardening of an optical posture mold binder constituent advances promptly. Therefore, members are firmly joinable.

[0096] Moreover, members can be joined easily, without needing a complicated tacking activity, since it has initial cohesive force and adhesion with the optical posture mold binder constituent sufficient by the initial state concerning this invention.

[0097] [Example] By giving the un-limiting-example of this invention hereafter explains this invention to a detail more.

[0098] (The evaluation approach) In a below-mentioned example and the below-mentioned example of a companion, the following ways estimated ** elastic modulus (an example 4 and example 2 of a comparison) in the invert ratio of ** epoxy group, **SUS shear adhesive strength and ** working life, and a list.

[0099] ** The invert ratio of epoxy invert ratio epoxy was computed including the amount of epoxy groups first contained in a constituent. That is, after, stirring the content of the epoxy group in the above-mentioned optical posture nature binder at a room temperature in addition to the binder of the specified quantity for about 5 hours with a rate of a hydrogen chloride dioxane solution and ethanol 1 to 1, with the potassium hydroxide, it performed the back titration and asked for the unreacted hydrogen chloride. The formula which calculates an epoxy group content (Zmol/g) is as follows.

Z(mol/g)=(S2-S1) x Cx/(Wx-1000)

SI (mL) : The titration value S2 of the ethanol solution of the potassium hydroxide which the exam took (mL) — : titration value C(mol/L) of the ethanol solution of the potassium hydroxide which the blank test took — concentration Efactor [of the ethanol solution of the potassium hydroxide used for titration] Ws (g) : the output of titrand — however, [of the ethanol solution of the potassium hydroxide used for titration] When it has acids, such as a carboxyl group, in titrand, it asks for the concentration of an acid beforehand and the value which subtracted the value from Z serves as an epoxy group content.

[0100] Therefore, it asked for the invert ratio (Conv %) of an epoxy group by the following formulas.

Conv=(Z0-Z1)/Z0x100Z0 (mol/g). The epoxy group content of the optical posture mold binder when carrying out predetermined time progress after the epoxy group content Z1(mol/g)light exposure of the optical posture mold binder before an optical exposure [0101] ** Cut the optical posture mold pressure sensitive adhesive sheet obtained in the shear adhesive strength examples 1-3 and the example of a comparison in 25mmx25mm magnitude, grind by waterproof-abrasive-paper #280, and stick on a stainless plate (it abbreviates to SUS304 and the following adherend A) with a die length [width of face of 30mm and die length of 150mm] which carried out cleaning desiccation of the front face with ethyl acetate, and a thickness of 2mm. In a 300nm - 370nm wavelength field, optical reinforcement is 30 mW/cm². The photo-curing mold pressure sensitive adhesive sheet which stuck light which becomes for 30 seconds was irradiated. After the optical exposure, immediately, the polyethylene terephthalate film covered to the hardenability pressure sensitive adhesive sheet was removed, and lamination and the joined shear adhesive strength test piece were obtained for another adherend A. Since it sticks, measurement of shear adhesive strength is after the care of health for seven days, and JIS. Z It pulled according to 6850 and shear adhesive strength was measured by part for tensile strength/ of 10mm using the

JP.2000-144094.A [DETAILED DESCRIPTION]

12/15 ページ

[0102] ** Although the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet stuck on Adherend A is irradiated and another adherend A is stuck after predetermined time amount progress, the working life above-mentioned shear adhesive strength evaluation can estimate it are effective from the purpose of this invention, if almost equal to the time of shear adhesive strength sticking immediately after an exposure even if it carries out after [an exposure] long duration progress. Therefore, time amount to the lamination after the latest optical exposure it can be estimated that was effective was made into working life.

[0103] ** By REMETO Rix Corp. make and viscoelasticity spectruin meter RDA-II, measurement of an elastic-modulus dynamic shear storage modulus was the measurement temperature of 25 degrees C, the impression frequency of 0.1Hz, and the Measuring condition of 2.0% of impression distortion, was inserted into the phi25mm aluminum plate plate, and was performed.

[0104] Within 2L separable flask, ethyl acrylate 500g. (Example 1) 500g (oil-zilled shell epoxy company make, a trade name: Epicoat 828) of epoxy resins, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide (Ciba-Geigy make trade name: IRUGA cure 1700) 1g. Polymerization initiator (B) (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name:OPUTOMA SP-170) 5g. After having stirred polypropylene-glycol (number average molecular weight 2000) 50g until it became homogeneity, and mixing, by carrying out bubbling for 20 minutes using nitrogen gas, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0105] Coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent was carried out so that a front face might serve as thickness of 0.3mm on the polyethylene terephthalate film by which mold release processing was carried out. To the paint film by which coating was carried out, the front face piled up another polyethylene terephthalate film by which mold release processing was carried out, and covered the paint film. Thus, the layered product by which the photopolymerization nature constituent layer was pinched between polyethylene terephthalate films was obtained.

[0106] Optical reinforcement is the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a wavelength field 370nm or less in 400nm at the above-mentioned layered product using the fluorescent lamp which has the maximum issue wavelength 1 mW/cm² It irradiated for 10 minutes so that it might become, and the optical posture mold binder constituent which it comes to fabricate in the shape of a sheet was obtained.

[0107] A high pressure mercury vapor lamp is used for the optical sheet posture mold binder constituent of the above, and optical reinforcement is 2 30mW/cm. 30 minutes after having irradiated light for 30 seconds so that it might become, activating a polymerization initiator (B) and setting at 25 degrees C, the sample was started from this optical posture binder constituent sheet, and the invert ratio of an epoxy group was measured. The invert ratio of the epoxy group in this case is 15%, and was over 10% (the invert ratio of the epoxy group 5 minutes after an optical exposure is 5%).

[0108] Furthermore, it was 80%, when the sample was again started from the optical posture mold binder constituent sheet and the invert ratio of an epoxy group was measured, after recuperating itselfs at 25 degrees C for seven days after irradiating light using the above-mentioned high pressure mercury vapor lamp.

[0109] the shear adhesive strength before hardening of the above-mentioned optical posture mold binder constituent sheet — the shear adhesive strength after 0.5 kgf/cm² and the care of health during after [an optical exposure] seven days — 30 kgf/cm² it was. Moreover, working life was 40 minutes.

[0110] Within 2L separable flask, ethyl acrylate 500g. (Example 2) 500g (oil-zilled shell epoxy company make, a trade name: Epicoat 828) of epoxy resins, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide (Ciba-Geigy make trade name: IRUGA cure 1700) 1g. Polymerization initiator (B) (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name:OPUTOMA SP-170) 5g. By carrying out bubbling of the dicyclohexano-18-crown-6 for 20 minutes using nitrogen gas, after stirring 5g until it becomes homogeneity, and mixing it, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0111] Coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent was carried out so that a front face might serve as thickness of 0.3mm on the polyethylene terephthalate film by which mold release processing was carried out. To the paint film by which coating was carried out, the front face piled up another polyethylene terephthalate film by which mold release processing was carried out, and covered the paint film. Thus, the layered product by which the photopolymerization nature constituent layer was pinched between polyethylene terephthalate films was obtained.

[0112] Optical reinforcement is the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a wavelength field 370nm or less in 400nm at the above-mentioned layered product using the fluorescent lamp which has the maximum issue wavelength 1 mW/cm² It irradiated for 10 minutes so that it might become, and the optical posture mold binder constituent which it comes to fabricate in the shape of a sheet was obtained.

[0113] A high pressure mercury vapor lamp is used for the optical sheet posture mold binder constituent of the

this optical postcure binder constituent sheet, and the invert ratio of an epoxy group was measured. The invert ratio of the epoxy group in this case is 20%, and was over 10% (the invert ratio of the epoxy group 5 minutes after an optical exposure is 5%).

[0114] Furthermore, it was 80%, when the sample was again started from the optical postcure mold binder constituent sheet and the invert ratio of an epoxy group was measured, after recuperating themselves at 25 degrees C for seven days after irradiating light using the above-mentioned high pressure mercury vapor lamp.

[0115] the shear adhesive strength before hardening of the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet — the shear adhesive strength after 0.9 kgf/cm² and the care of health during after [an optical exposure] seven days — 40 kgf/cm² it was . Moreover, working life was 80 minutes.

[0116] Within 2L separable flask, tetrahydrofurfuryl acrylate 300g. (Example 3) Plaque cel FM-ID(they are n= 1 and die cel chemistry company make with compound 2 mentioned above)200g, 500g (oil-ized shell epoxy company make, a trade name: Epicoat 828) of epoxy resins, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide (Ciba-Geigy make trade name: IRUGA cure 1700) 1g, Polymerization initiator (B) (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name: OPUTOMA SP-170) 5g. By carrying out bubbling of the dicyclohexano-18-crown-6 for 20 minutes using nitrogen gas, after stirring 5g until it becomes homogeneity, and mixing it, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0117] Coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent was carried out so that a front face might serve as thickness of 0.3mm on the polyethylene terephthalate file by which mold release processing was carried out. To the paint film by which coating was carried out, the front face piled up another polyethylene terephthalate film by which mold release processing was carried out, and covered the paint film. Thus, the layered product by which the photopolymerization nature constituent layer was pinched between polyethylene terephthalate films was obtained.

[0118] Optical reinforcement is the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a wavelength field 370nm or less in 400nm at the above-mentioned layered product using the fluorescent lamp which has the maximum issue wavelength 1 mW/cm² It irradiated for 10 minutes so that it might become, and the optical postcure mold binder constituent which it comes to fabricate in the shape of a sheet was obtained.

[0119] A high pressure mercury vapor lamp is used for the optical sheet postcure mold binder constituent of the above, and optical reinforcement is 2 30mW/cm. 60 minutes after having irradiated light for 30 seconds so that it might become, activating a polymerization initiator (B) and setting at 25 degrees C, the sample was started from this optical postcure binder constituent sheet, and the invert ratio of an epoxy group was measured. The invert ratio of the epoxy group in this case is 15%, and was over 10% (the invert ratio of the epoxy group 5 minutes after an optical exposure is 7%).

[0120] Furthermore, it was 98%, when the sample was again started from the optical postcure mold binder constituent sheet and the invert ratio of an epoxy group was measured, after recuperating themselves at 25 degrees C for seven days after irradiating light using the above-mentioned high pressure mercury vapor lamp.

[0121] the shear adhesive strength before hardening of the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet — the shear adhesive strength after 0.8 kgf/cm² and the care of health during after [an optical exposure] seven days — 80 kgf/cm² it was . Moreover, working life was 80 minutes.

[0122] Within 2L separable flask, ethyl acrylate 500g. (Example 1 of a comparison) 500g (oil-ized shell epoxy company make, a trade name: Epicoat 828) of epoxy resins, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide (Ciba-Geigy make trade name: IRUGA cure 1700) 1g, Polymerization initiator (B) (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name: OPUTOMA SP-170) After having stirred 5g until it became homogeneity, and mixing, by carrying out bubbling for 20 minutes using nitrogen gas, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0123] Coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent was carried out so that a front face might serve as thickness of 0.3mm on the polyethylene terephthalate file by which mold release processing was carried out. To the paint film by which coating was carried out, the front face piled up another polyethylene terephthalate film by which mold release processing was carried out, and covered the paint film. Thus, the layered product by which the photopolymerization nature constituent layer was pinched between polyethylene terephthalate films was obtained.

[0124] Optical reinforcement is the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a wavelength field 370nm or less in 400nm at the above-mentioned layered product using the fluorescent lamp which has the maximum issue wavelength 1 mW/cm² It irradiated for 10 minutes so that it might become, and the optical postcure mold binder constituent which it comes to fabricate in the shape of a sheet was obtained.

[0125] A high pressure mercury vapor lamp is used for the optical sheet postcure mold binder constituent of the above, and optical reinforcement is 2 30mW/cm. 30 minutes after having irradiated light for 30 seconds so that it

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/24

this optical postcure binder constituent sheet, and the invert ratio of an epoxy group was measured. The invert ratio of the epoxy group in this case is 25%, and was over 10%.

[0126] Furthermore, it was 80%, when the sample was again started from the optical postcure mold binder constituent sheet and the invert ratio of an epoxy group was measured, after recuperating themselves at 25 degrees C for seven days after irradiating light using the above-mentioned high pressure mercury vapor lamp.

[0127] the shear adhesive strength before hardening of the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet — the shear adhesive strength after 0.5 kgf/cm² and the care of health during after [an optical exposure] seven days — 40 kgf/cm² it was . Moreover, working life was 5 minutes.

[0128] Within 2L separable flask, tetra-HIDORU furfuryl acrylate 300g. (Example 4) Plaque cel FM-SD(compound [which was mentioned above] 2, Daicel Chemical Industries, Ltd. make which are n= 1)200g, 500g (oil-ized shell epoxy company make, a trade name: Epicoat 828) of epoxy resins, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide (Ciba-Geigy make trade name: IRUGA cure 1700) 1g, Polymerization initiator (B) (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name: OPUTOMA SP-170) 5g and by carrying out bubbling of the dicyclohexano-18-crown-6 for 20 minutes using nitrogen gas, after carrying out stirring mixing of the 3g until it becomes homogeneity, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0129] The optical postcure mold binder constituent sheet was obtained like the example 1 using the above-mentioned photopolymerization nature constituent. The frequency of 0.1Hz of this optical postcure mold binder constituent sheet and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C were 8x103 Pa.

[0130] A high pressure mercury vapor lamp is used for the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet, and optical reinforcement is 30 mW/cm². Light with a wavelength of 365nm is irradiated for 30 seconds so that it may become. After activating a polymerization initiator (B), when the dynamic shear storage modulus in 0.1Hz and 25 degrees C was measured after 25 degrees C and 60 minutes, it was confirmed that the dynamic shear storage modulus before an optical exposure is over 10 times by 105 Pa (the elastic modulus 5 minutes after an optical exposure is 104 Pa). Furthermore, it was 107 Pa, when the frequency of 0.1Hz and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C were measured [in order to activate the above-mentioned polymerization initiator (B).] after irradiating light, and recuperating themselves for seven days at 25 degrees C.

[0131] the place which evaluated shear adhesive strength like the example 1 using the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet — the shear adhesive strength before hardening — 0.8 kgf/cm² it is — the shear adhesive strength after irradiating light and recuperating oneself for seven days — 80 kgf/cm² it was . Moreover, it was 80 minutes when working life was evaluated like the example 1.

[0132] Within 2L separable flask, tetra-HIDORU furfuryl acrylate 300g. (Example 2 of a comparison) Plaque cel FM-SD(compound [which was mentioned above] 2, Daicel Chemical Industries, Ltd. make which are n= 1)200g, 500g (oil-ized shell epoxy company make, a trade name: Epicoat 828) of epoxy resins, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide (Ciba-Geigy make trade name: IRUGA cure 1700) 1g, Polymerization initiator (B) (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name: OPUTOMA SP-170) By carrying out bubbling of the 5g for 20 minutes using nitrogen gas, after carrying out stirring mixing until it becomes homogeneity, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0133] The optical postcure mold binder constituent sheet was obtained like the example 1 using the above-mentioned photopolymerization nature constituent. The frequency of 0.1Hz of this optical postcure mold binder constituent sheet and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C were 8x103 Pa.

[0134] A high pressure mercury vapor lamp is used for the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet, and optical reinforcement is 30 mW/cm². After having irradiated light with a wavelength of 365nm so that it might become, and activating a polymerization initiator (B), when the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C was measured after 25 degrees C and 1 minute, it was confirmed that the dynamic shear storage modulus before an optical exposure is over 10 times by 105 Pa. Furthermore, it was 107 Pa, when the frequency of 0.1Hz and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C were measured [in order to activate the above-mentioned polymerization initiator (B).] after irradiating light, and recuperating themselves for seven days at 25 degrees C.

[0135] the place which evaluated shear adhesive strength like the example 1 using the above-mentioned optical postcure mold binder constituent sheet — the shear adhesive strength before hardening — 0.5 kgf/cm² it is — the shear adhesive strength after irradiating light and recuperating oneself for seven days — 40 kgf/cm² it was . Moreover, it was 5 minutes when working life was evaluated like the example 1.

[0136]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/24

[Effect of the Invention] In the optical postcure mold binder constituent concerning invention according to claim 1 The above-mentioned cationic polymerization nature compound (A), and a polymerization initiator (B) and a macromolecule (C) are included. After carrying out activity of the optical exposure postpolymerization initiator (B), in 25 degrees C, the invert ratio of a cationic polymerization nature compound (A) exceeds 10% in the time amount of the range of 5 minutes - 5 hours. Since the invert ratio of the cationic polymerization nature compound (A) after recuperating itself for seven days at 25 more degrees C becomes 50% or more, in an initial state it has eye tacking and adhesion to the extent that temporary immobilization can be carried out, and can apply easily to adherend, and adhesion continues for a while after an optical exposure further, and the working life who is extent which can perform a junction activity with allowances can be secured. In addition, sufficient bond strength is discovered after the completion of hardening.

[0137] In the optical postcure mold binder constituent concerning invention according to claim 2 Since it is in the range the frequency of 0.1Hz and whose dynamic shear storage modulus in a 0-50-degree C temperature requirement are 103-106Pa including the above-mentioned cationic polymerization claim compound (A), and a polymerization initiator (B) and a macromolecule (C). Since this adhesion maintains after an optical exposure while it is for a while while adhesiveness sufficient in an initial state can be shown and being able to apply to adherend easily, working life who can do a junction activity with allowances can be made into sufficient die length. And since the frequency of 0.1Hz after the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C in the range of 5 minutes - 5 hours exceeding 10 times of the elastic modulus before an optical exposure at 25 degrees C and recuperating themselves for seven days at 25 degrees C, and the dynamic shear storage modulus in 25 degrees C are in the range of 106 - 108 Pa, the adhesion hardened material which may discover sufficient bond strength is given.

[0138] Therefore, since it can consider as temporary immobilization easily and sufficient working life is further secured after an optical exposure, without doing a complicated tacking activity for adherends by using the optical postcure mold binder constituent concerning invention of a publication for claims 1 and 2, a junction activity can be done with allowances. Moreover, after the completion of hardening, since a firm adhesion hardened material is given, adherends are firmly joinable.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.